

Aluminium nitride sintered body, metal embedded article, electronic functional material and electrostatic chuckPatent Number: ☐ EP0798278, A3, B1

Publication date: 1997-10-01

Inventor(s): MORI YUKIMASA (JP); KATSUDA YUJI (JP); TAKAHASHI MICHIO (JP); BESSHO YUKI (US)

Applicant(s): NGK INSULATORS LTD (JP)

Requested Patent: ☐ JP9315867

Application Number: EP19970302083 19970326

Priority Number(s): JP19960099557 19960329; JP19970072799 19970311

IPC Classification: C04B35/581

EC Classification: C04B35/581, H01L21/68EEquivalents: DE69706734D, DE69706734T, KR268481, ☐ US6001760Cited Documents: US5376601; FR2637887; EP0147101**Abstract**

In AlN crystal grains constituting a sintered body, is contained: 150 ppm - 0.5 wt.%, preferably at most 0.1 wt.%, of at least one rare earth element (as oxide thereof); at most 900 ppm, preferably at most 500 ppm of at least one metal impurity except rare earth elements; and preferably at least 0.5 wt.% of oxygen measured by an electron probe X-ray microanalyzer. The grains have an average grain diameter of preferably at least 3.0 μm and show a main peak in the wavelength range of 350 - 370 nm of spectrum obtained by a cathode luminescence method. The sintered body composed of AlN crystal grains has a volume resistivity at room temperature of at most 1.0×10^{12} $\Omega\cdot\text{cm}$.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



US006001760A

United States Patent [19]

Katsuda et al.

[11] Patent Number: 6,001,760

[45] Date of Patent: Dec. 14, 1999

[54] ALUMINUM NITRIDE SINTERED BODY,
METAL EMBEDDED ARTICLE,
ELECTRONIC FUNCTIONAL MATERIAL
AND ELECTROSTATIC CHUCK

5,376,601 12/1994 Okawa et al. 501/98
5,413,360 5/1995 Atari et al. 361/234

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

[75] Inventors: Yuji Katsuda; Yukimasa Mori;
Michio Takahashi, all of Nagoya,
Japan; Yuki Bessho, San Jose, Calif.

0 147 101 A2 7/1985 European Pat. Off. .
2 637 887 A1 11/1989 France .
7-19831 4/1988 Japan .
63-46032 9/1988 Japan .
2-22166 1/1990 Japan .
2 087 854 6/1982 United Kingdom .
2 108 949 5/1983 United Kingdom .

[73] Assignee: NGK Insulators, Ltd., Japan

OTHER PUBLICATIONS

[21] Appl. No.: 08/824,560

[22] Filed: Mar. 25, 1997

[30] Foreign Application Priority Data

Mar. 29, 1996 [JP] Japan 8-099557
Mar. 11, 1997 [JP] Japan 9-072799

[51] Int. Cl.⁶ C04B 35/581

[52] U.S. Cl. 501/98.4; 501/152; 279/128;
361/234; 428/689; 428/698

[58] Field of Search 501/152, 98.4,
501/98.6, 98.5; 361/234; 279/128; 269/8;
428/689, 698

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,618,592 10/1986 Kuramoto et al. 501/98.4
4,711,861 12/1987 Sawamura et al. 501/98.5
4,766,097 8/1988 Shinozaki et al. 501/98.4
4,833,108 5/1989 Mizuno et al. 501/98.4
4,847,221 7/1989 Horiguchi et al. 501/98.4
5,036,026 7/1991 Yamakawa et al. 501/98.4
5,085,923 2/1992 Yamakawa et al. 501/98.4
5,250,478 10/1993 Ishida et al. 501/98.4

"ESR assessment method of materials", IPC Publishing, p. 57 (no date).

Hiroaki Ohya and Jun Yamauchi: "Electron Spin Resonance" published by Kodansha Co., Ltd. (no date).

Primary Examiner—Michael Marcheschi
Attorney, Agent, or Firm—Parkhurst & Wendel, L.L.P.

[57] ABSTRACT

In AlN crystal grains constituting a sintered body, is contained: 150 ppm–0.5 wt. %, preferably at most 0.1 wt.%, of at least one rare earth element (as oxide thereof); at most 900 ppm, preferably at most 500 ppm of at least one metal impurity except rare earth elements; and preferably at least 0.5 wt. % of oxygen measured by an electron probe X-ray microanalyzer. The grains have an average grain diameter of preferably at least 3.0 μm and show a main peak in the wavelength range of 350–370 nm of spectrum obtained by a cathode luminescence method. The sintered body composed of AlN crystal grains has a volume resistivity at room temperature of at most $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$.

19 Claims, 26 Drawing Sheets

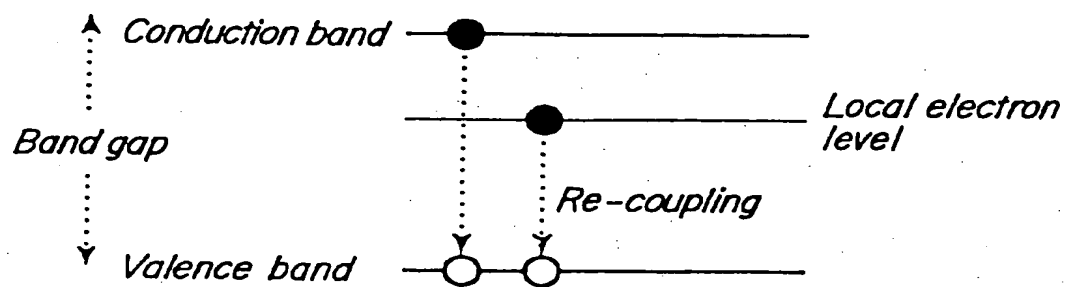
FIG. 1

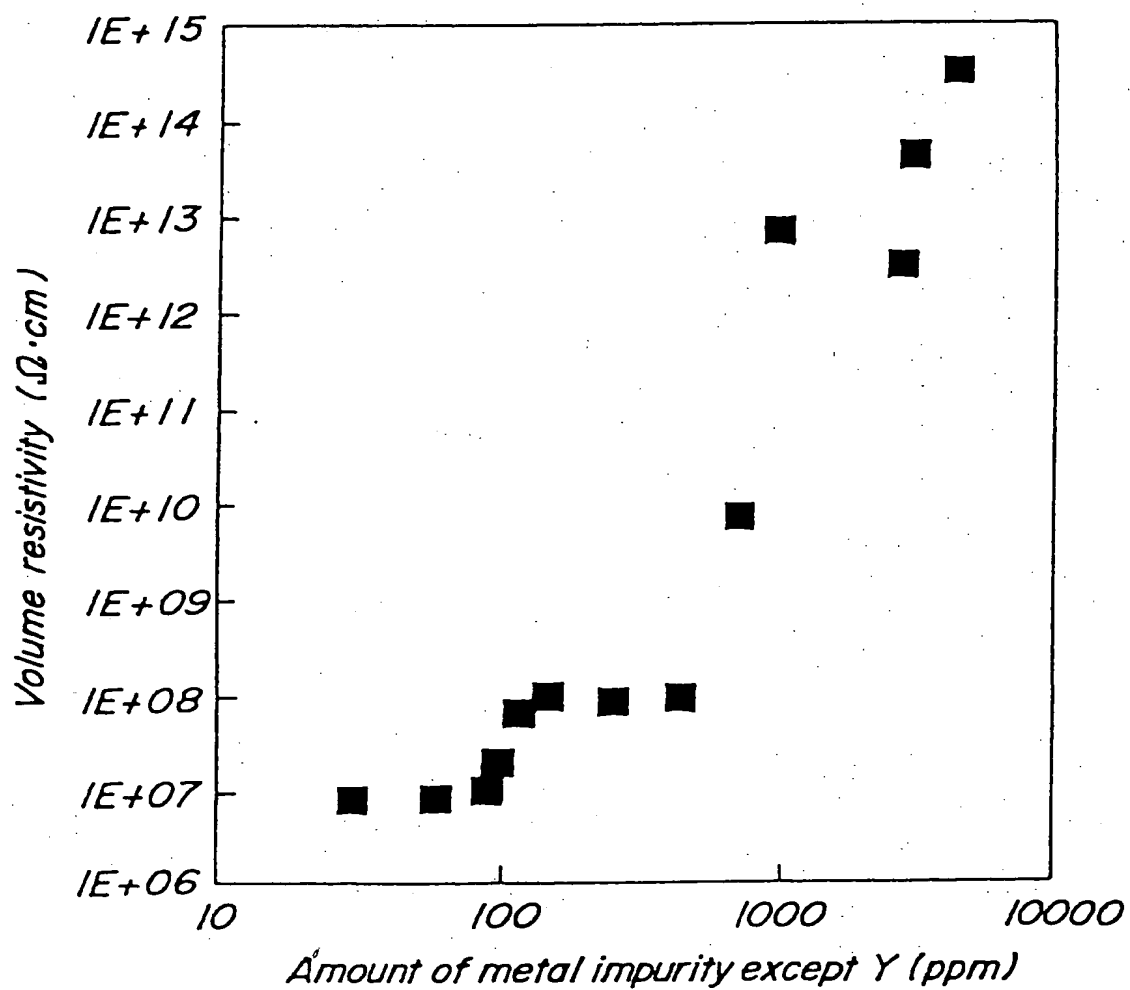
FIG. 2

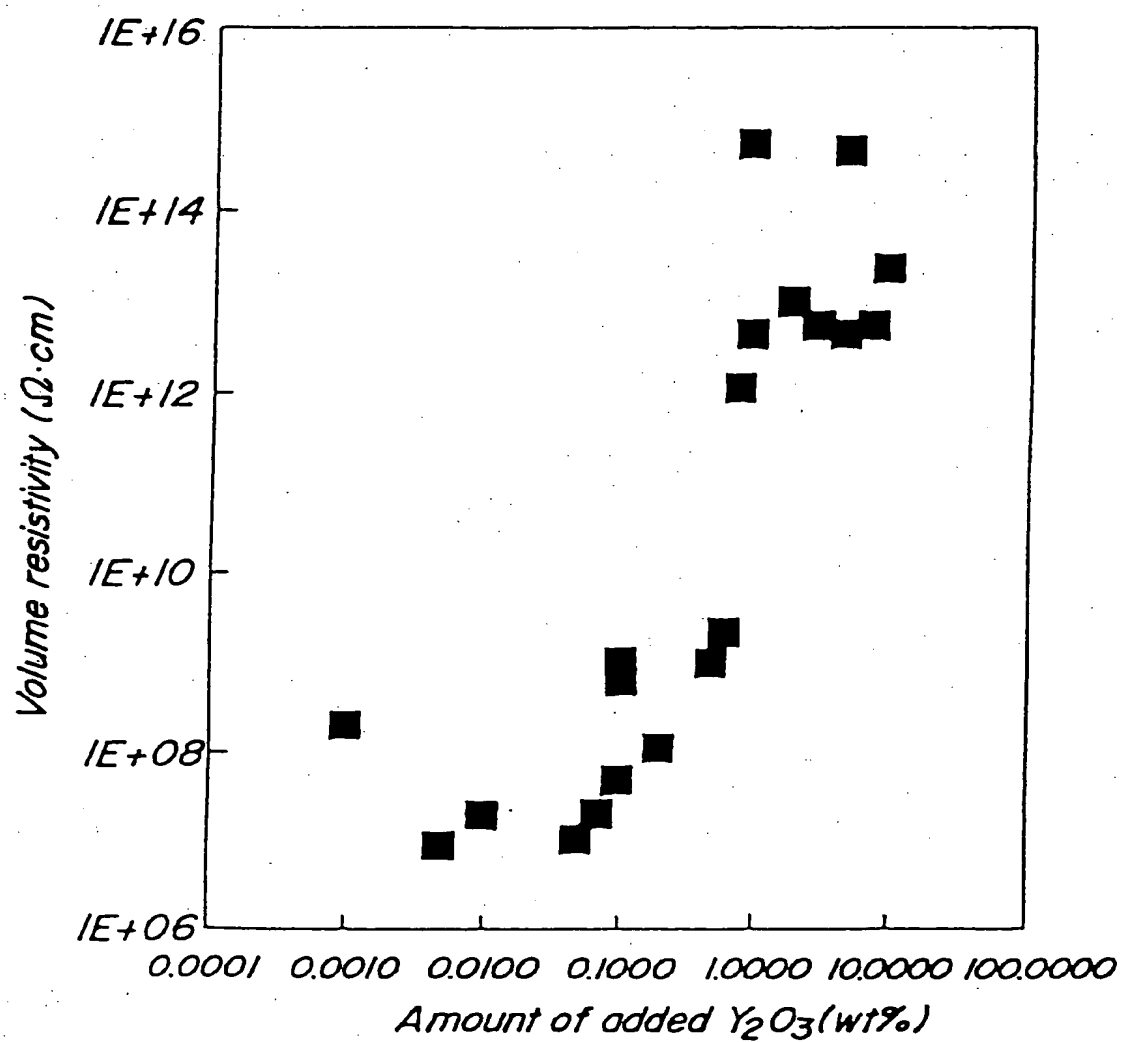
FIG. 3

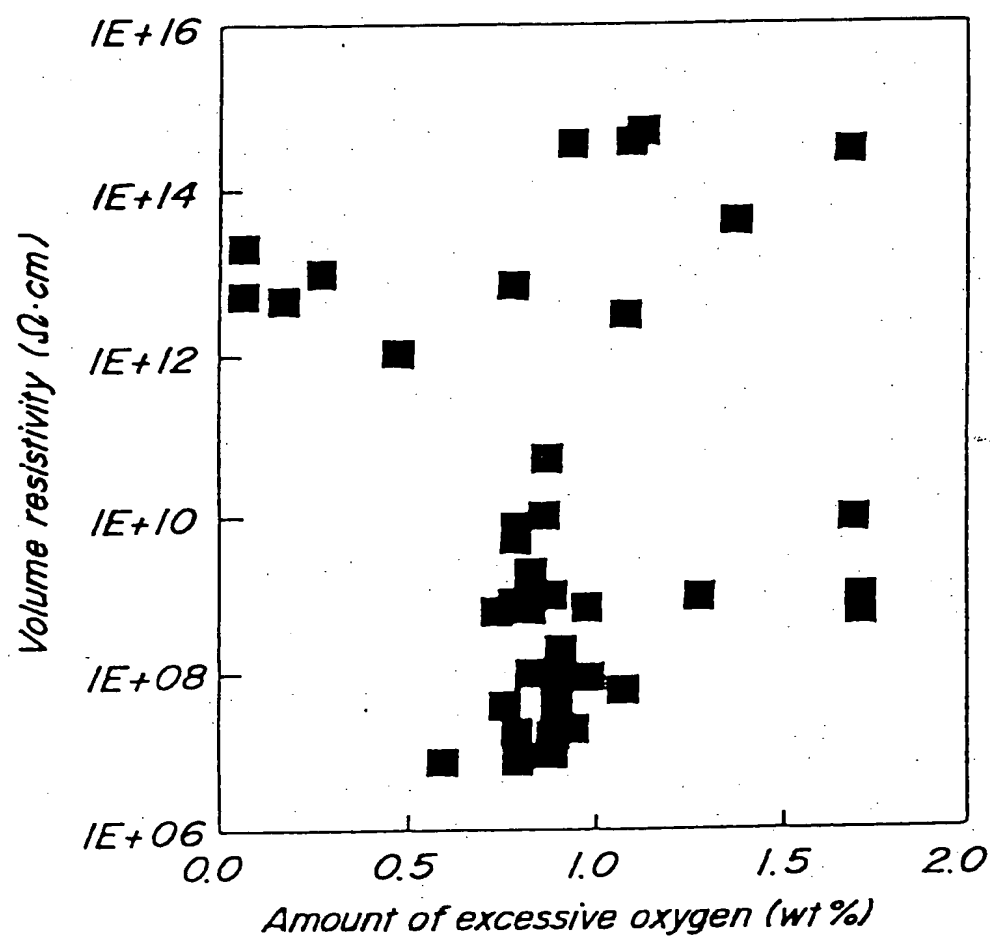
FIG. 4

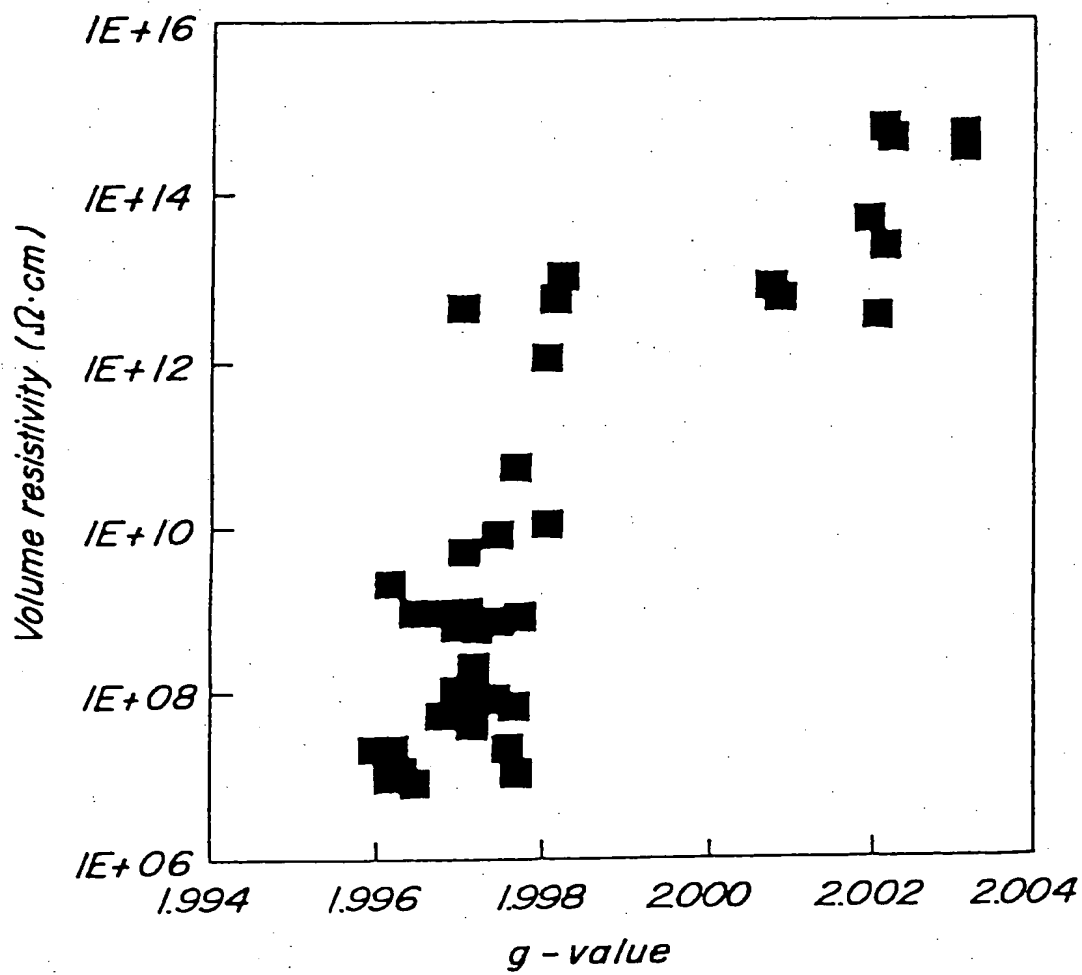
FIG. 5

FIG. 6

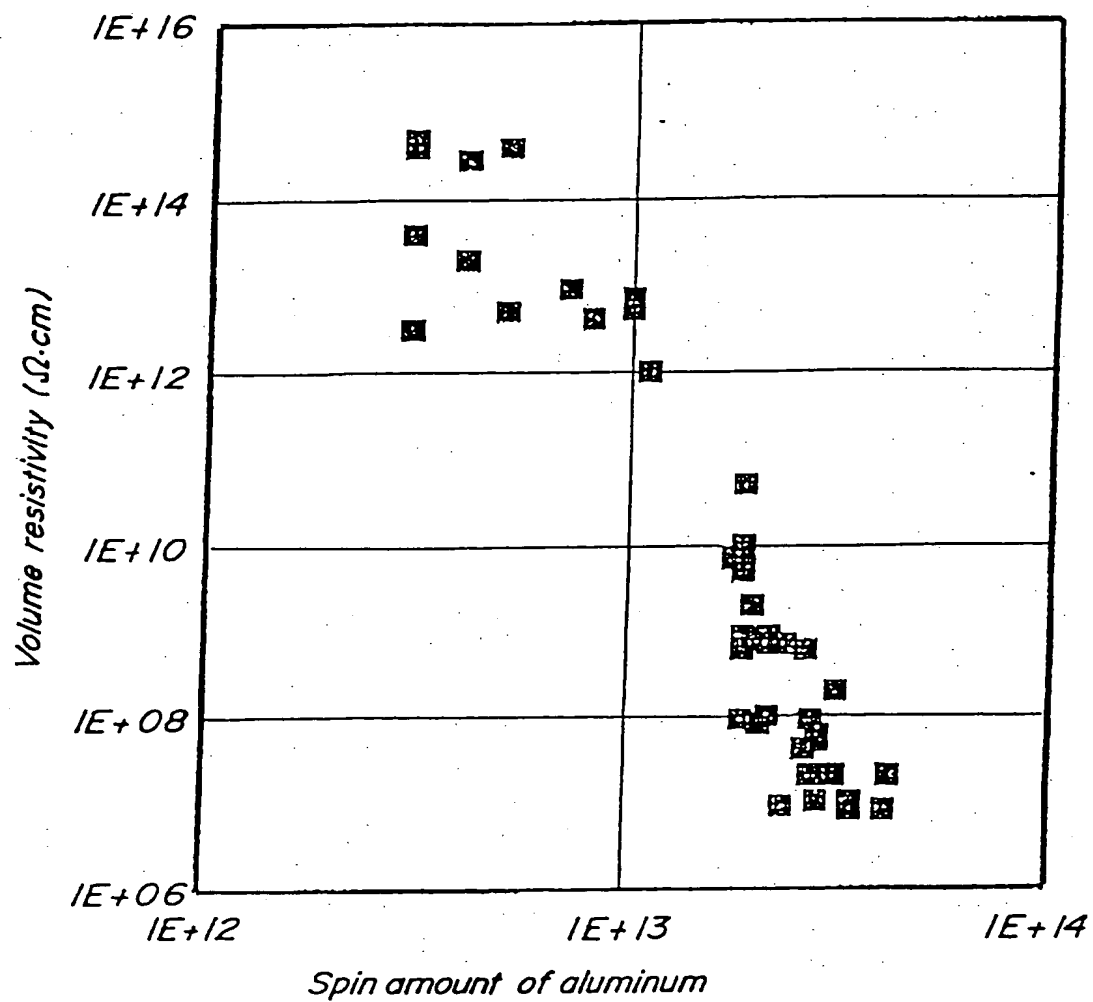


FIG. 7

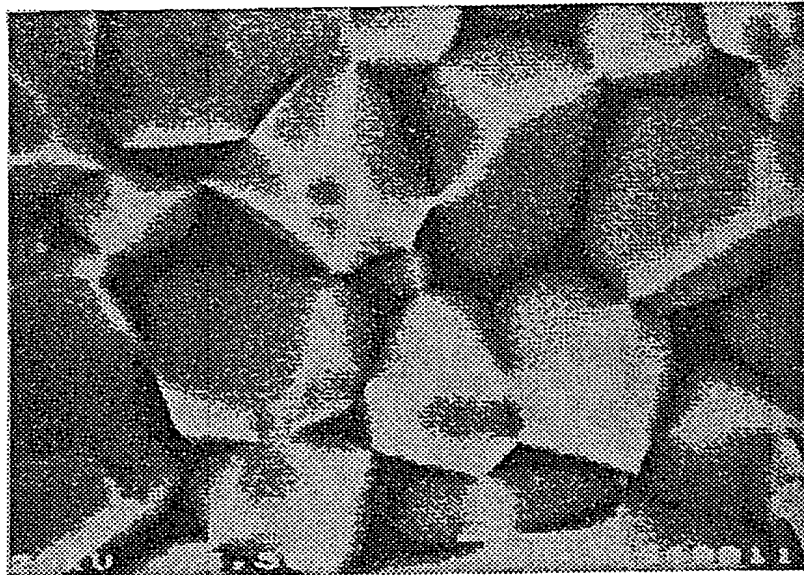


FIG. 8

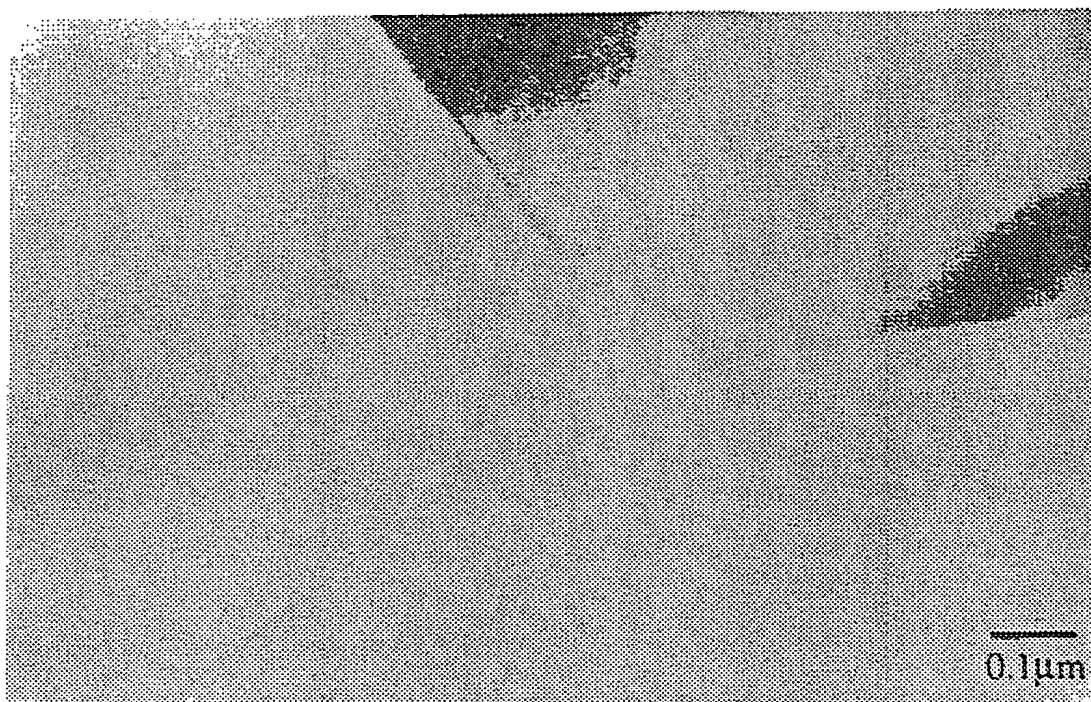


FIG. 9

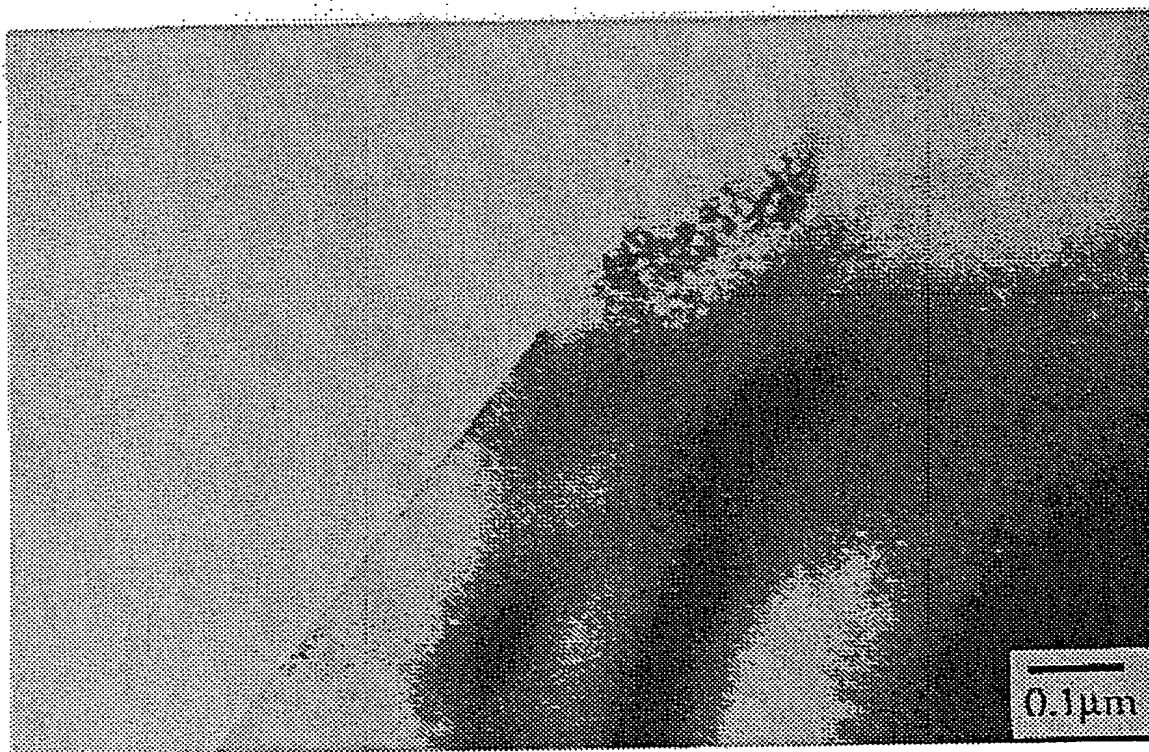


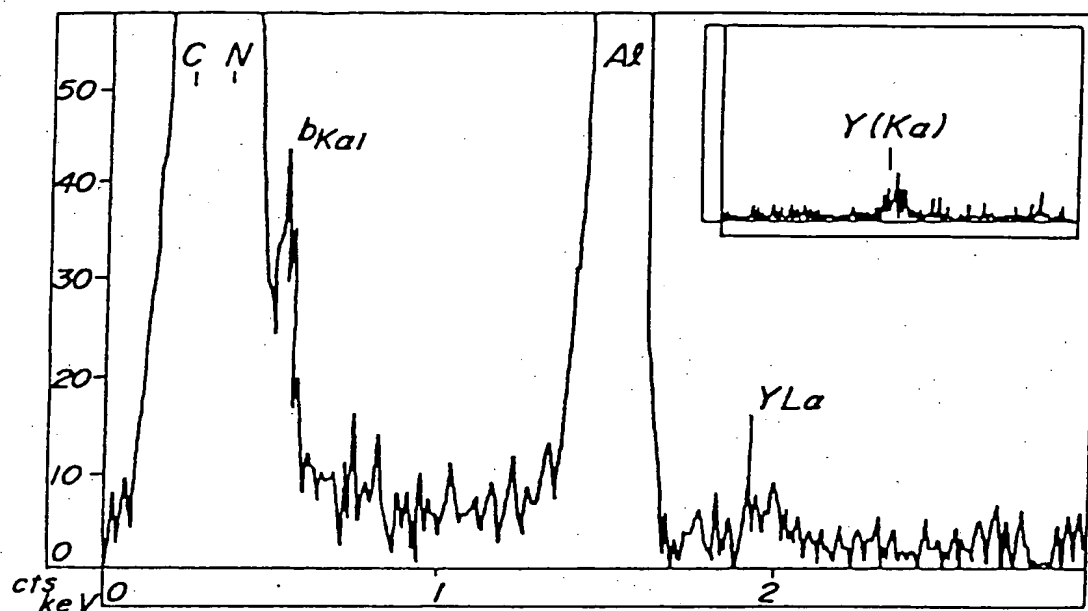
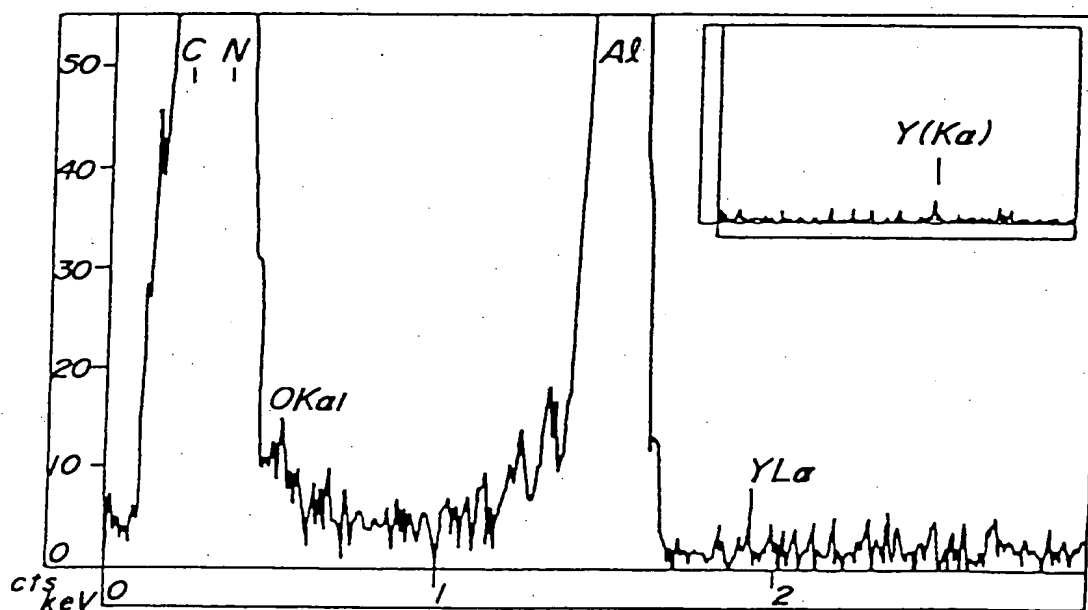
FIG. 10**FIG. 11**

FIG. 12

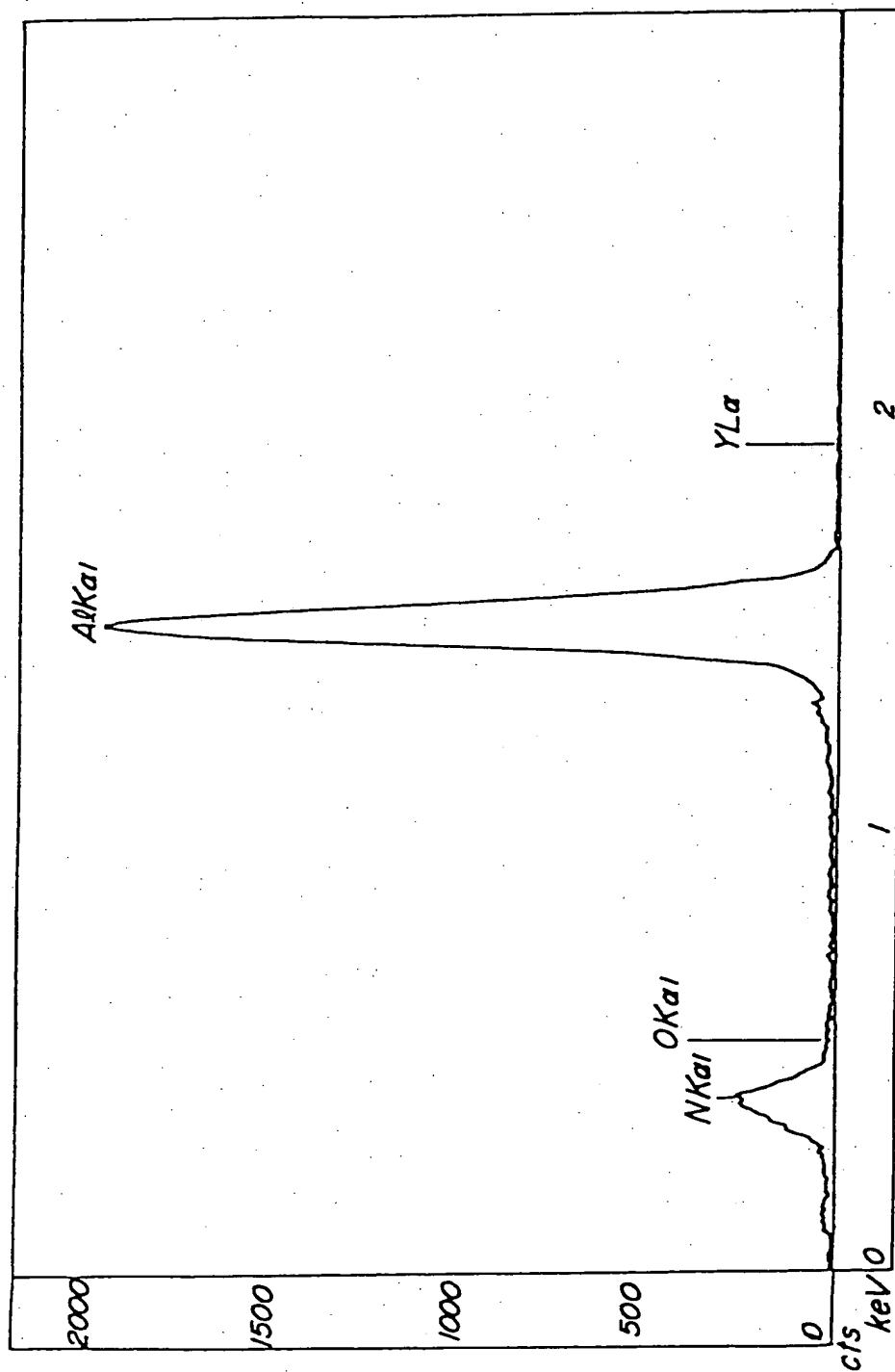


FIG. 13

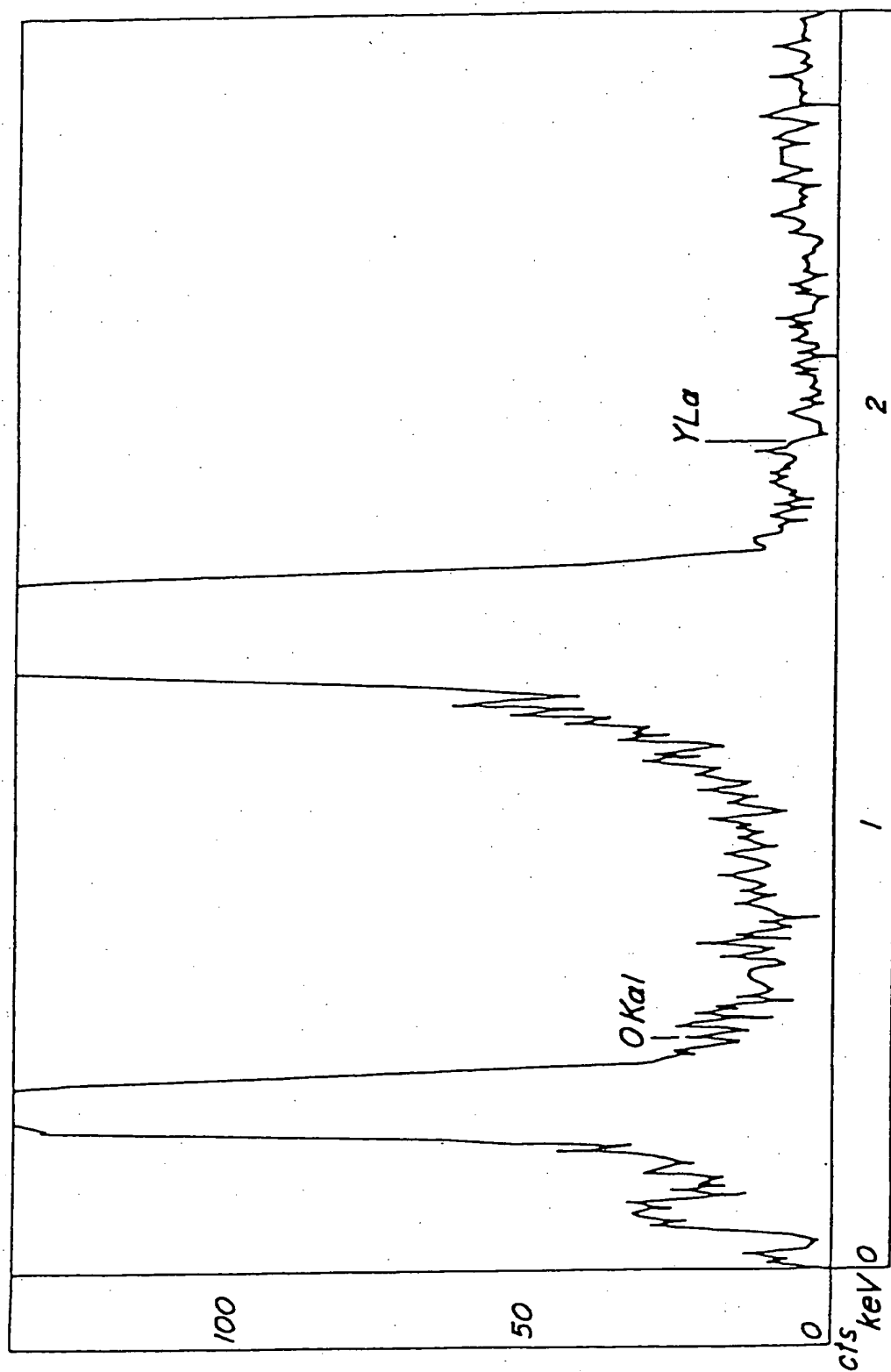


FIG. 14

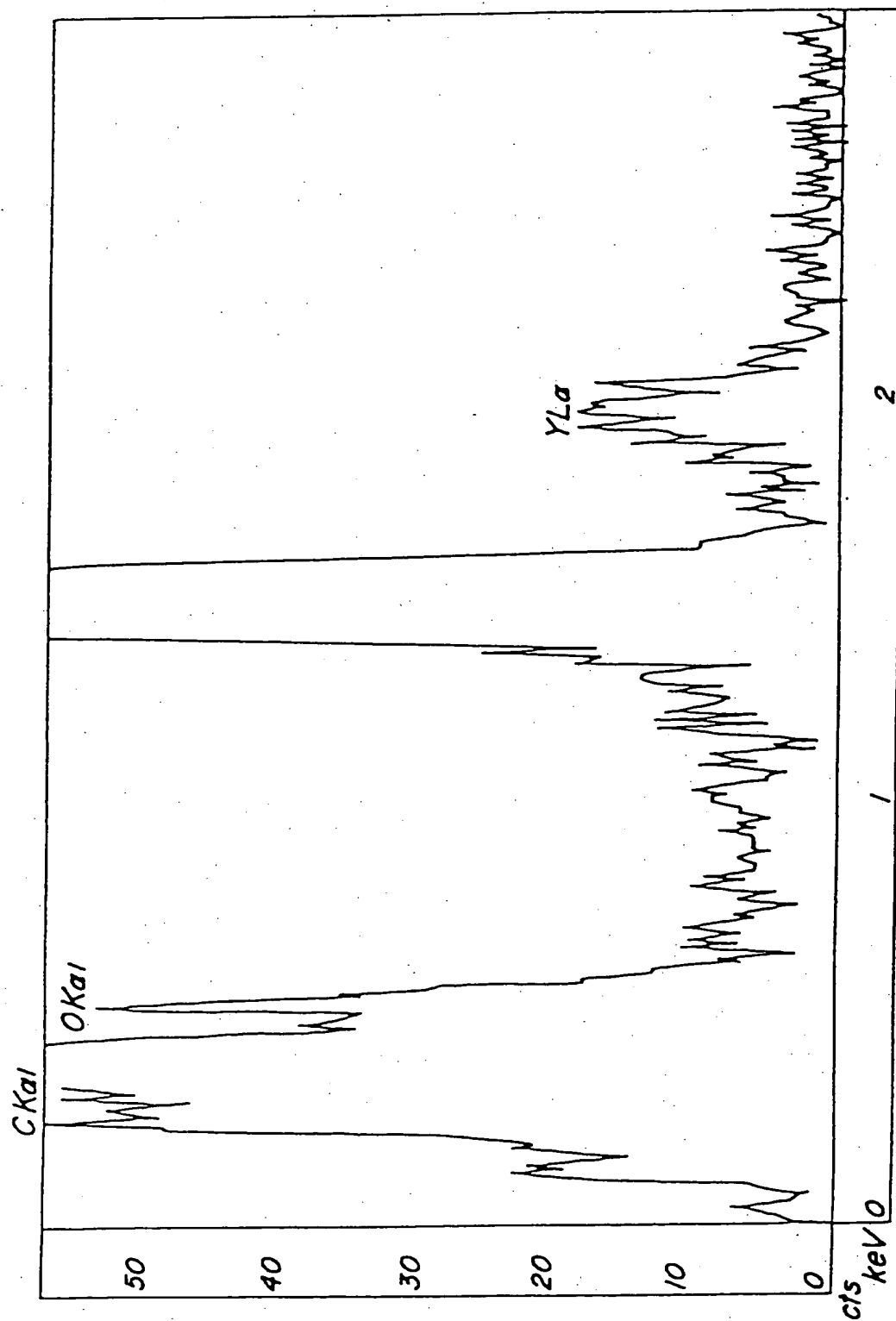


FIG. 15

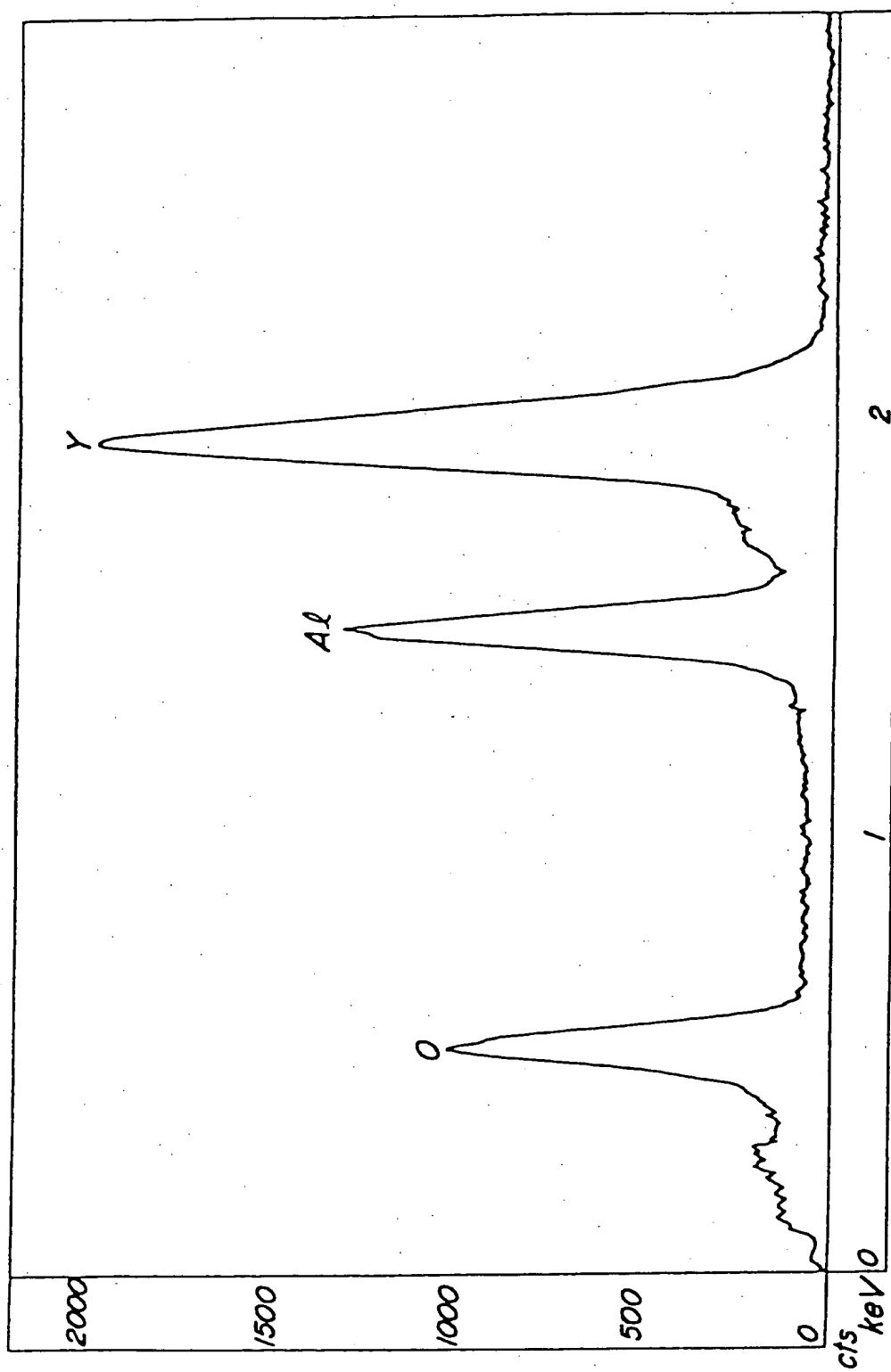


FIG. 16

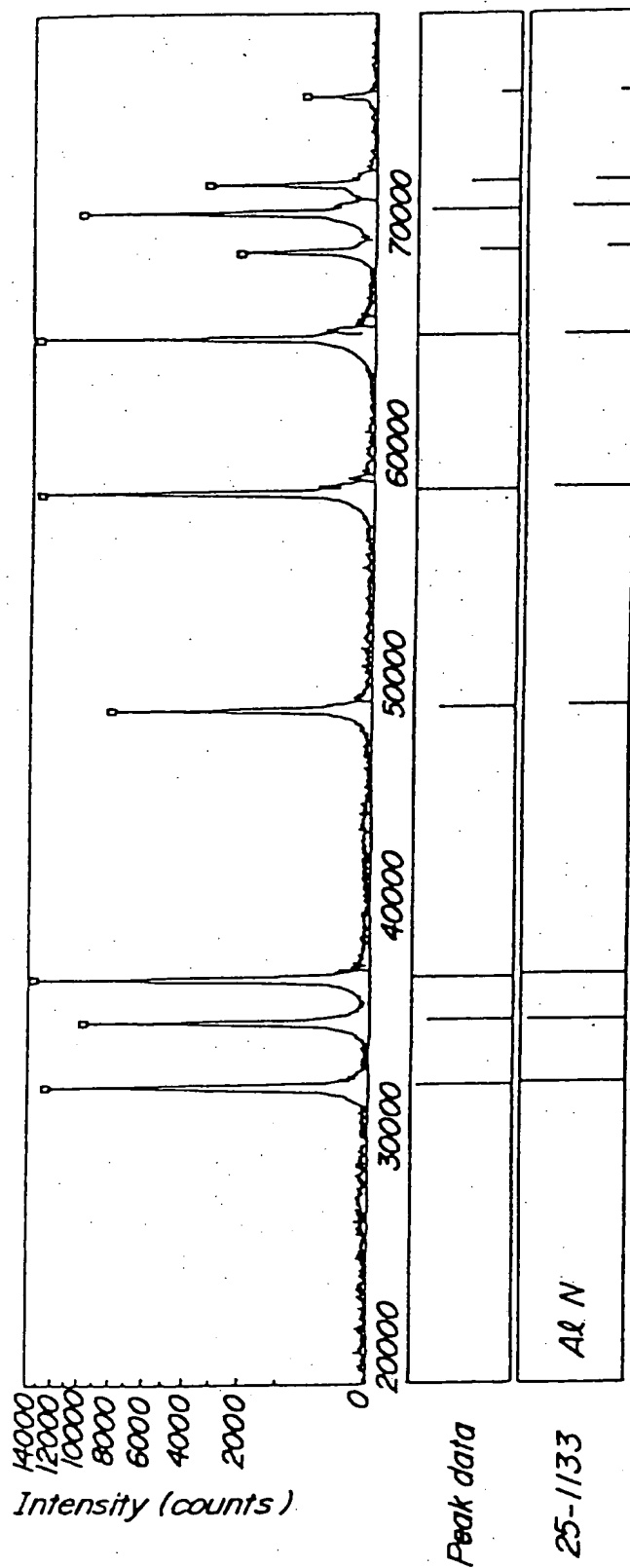


FIG. 17

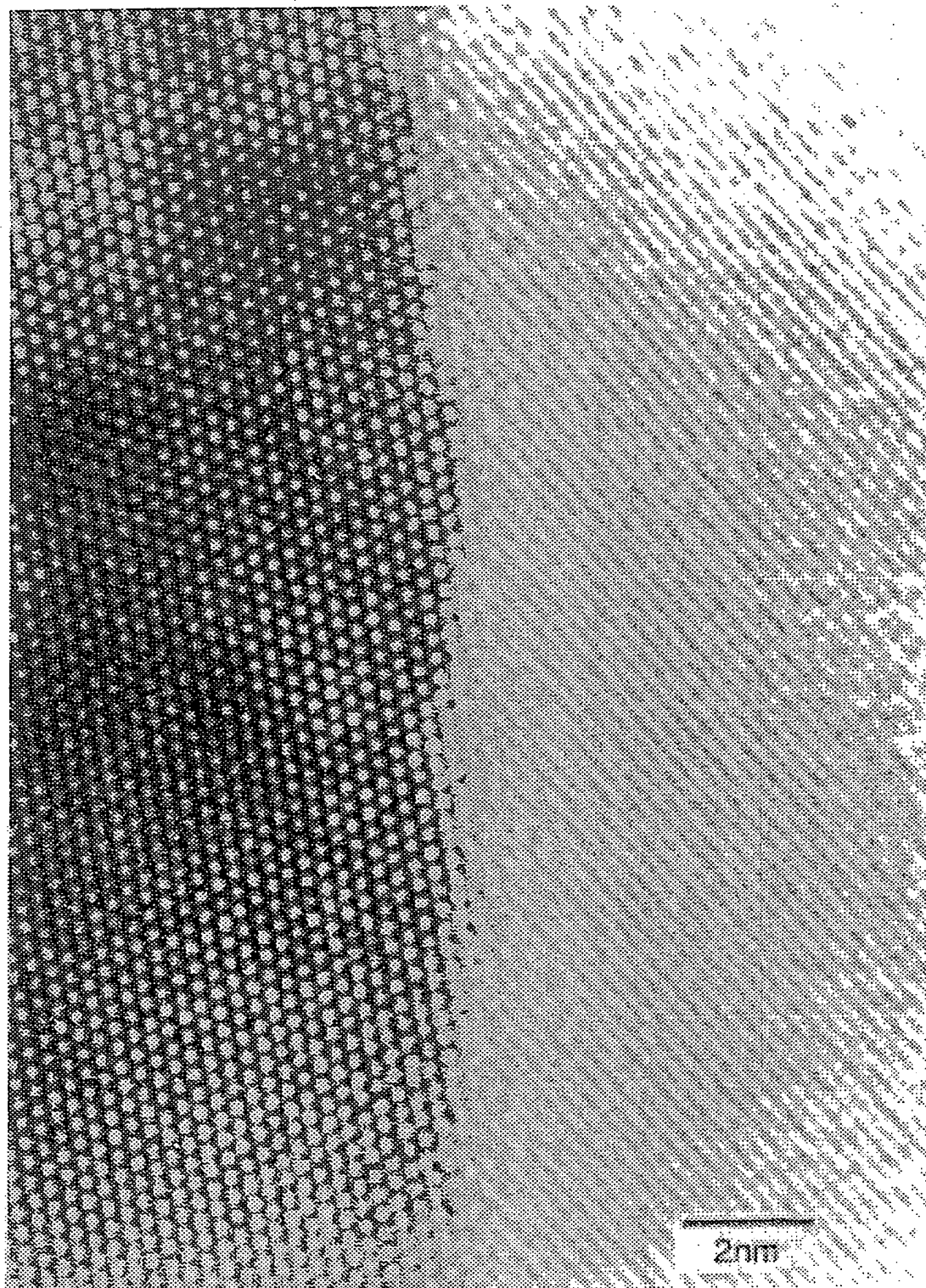


FIG. 18

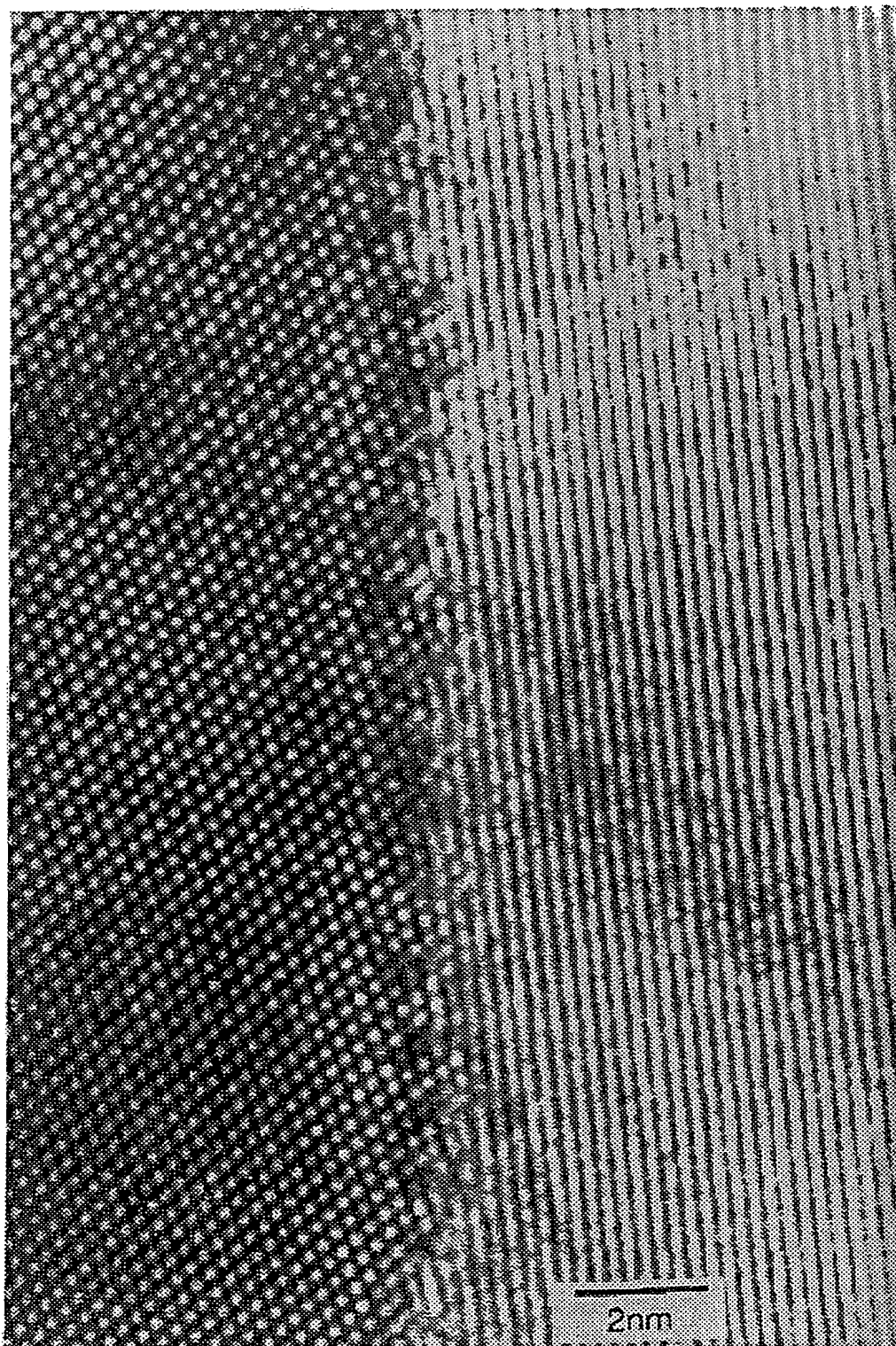


FIG. 19

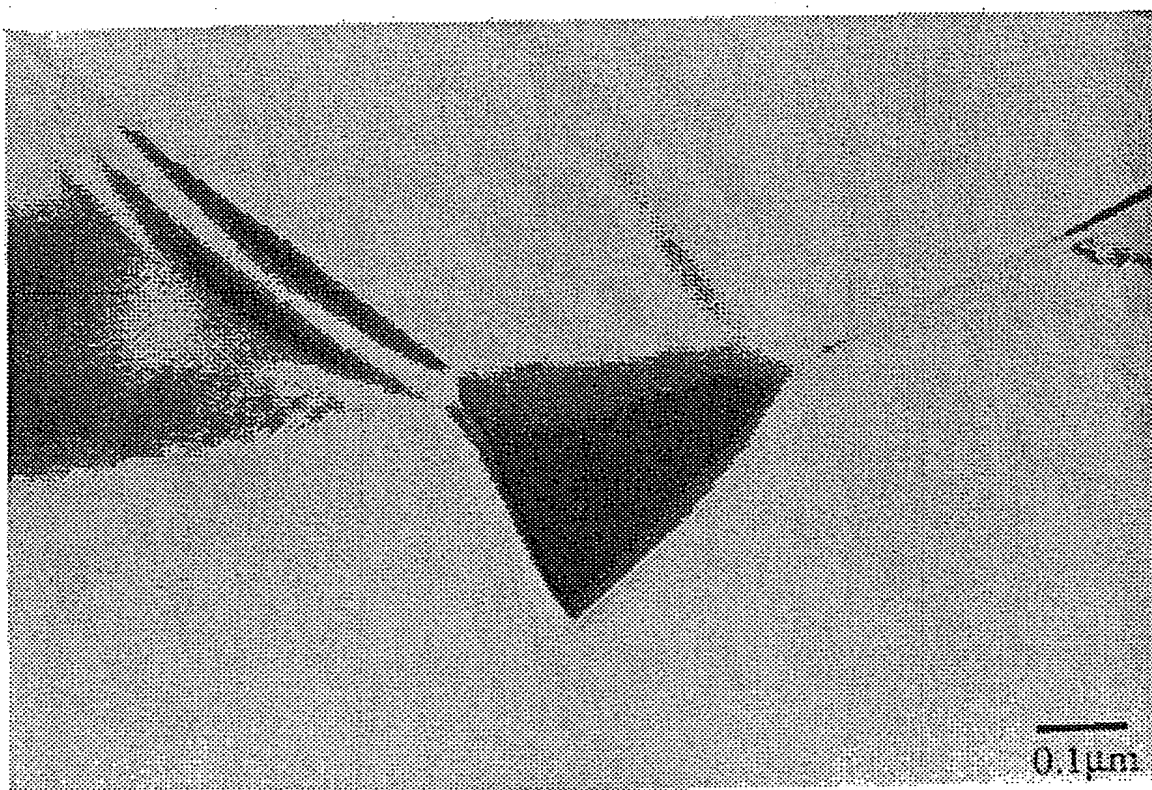


FIG. 20

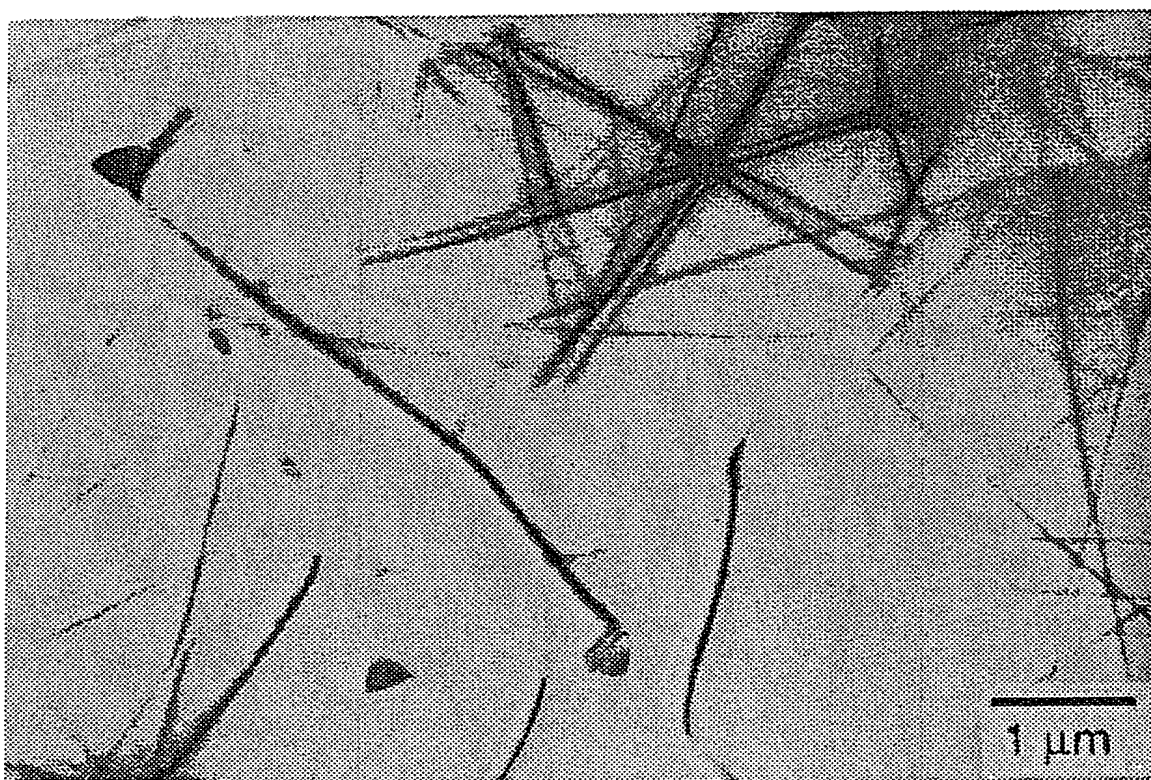


FIG. 21

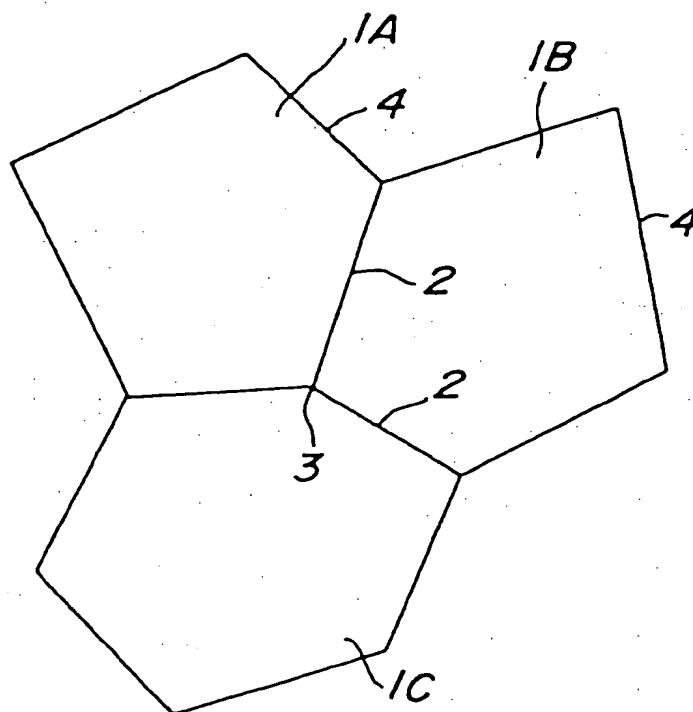


FIG. 22a

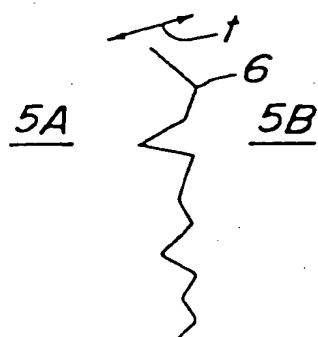


FIG. 22b

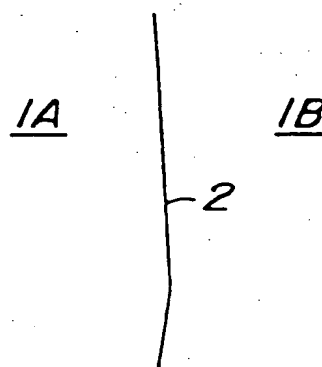


FIG. 23

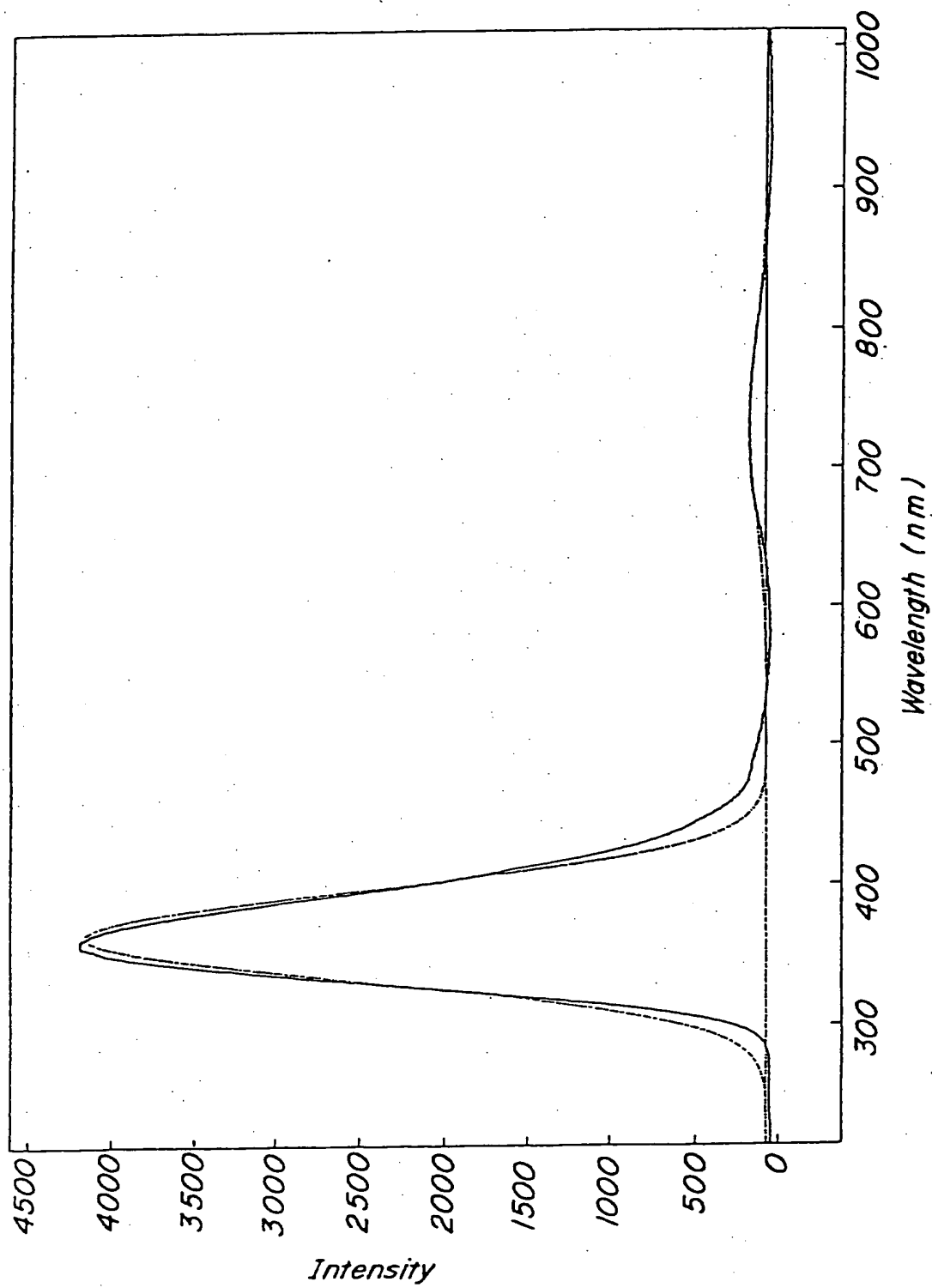


FIG. 24

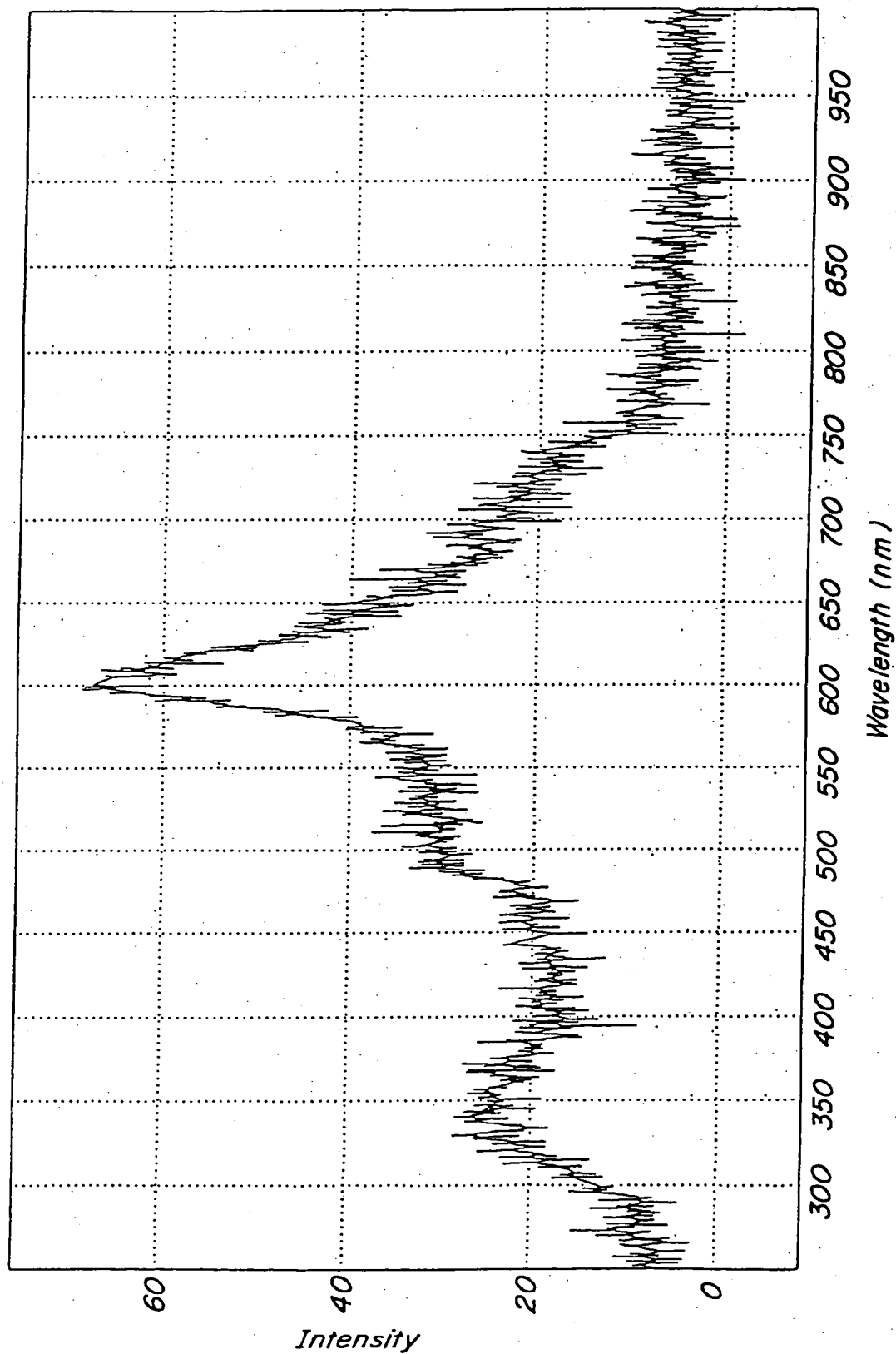


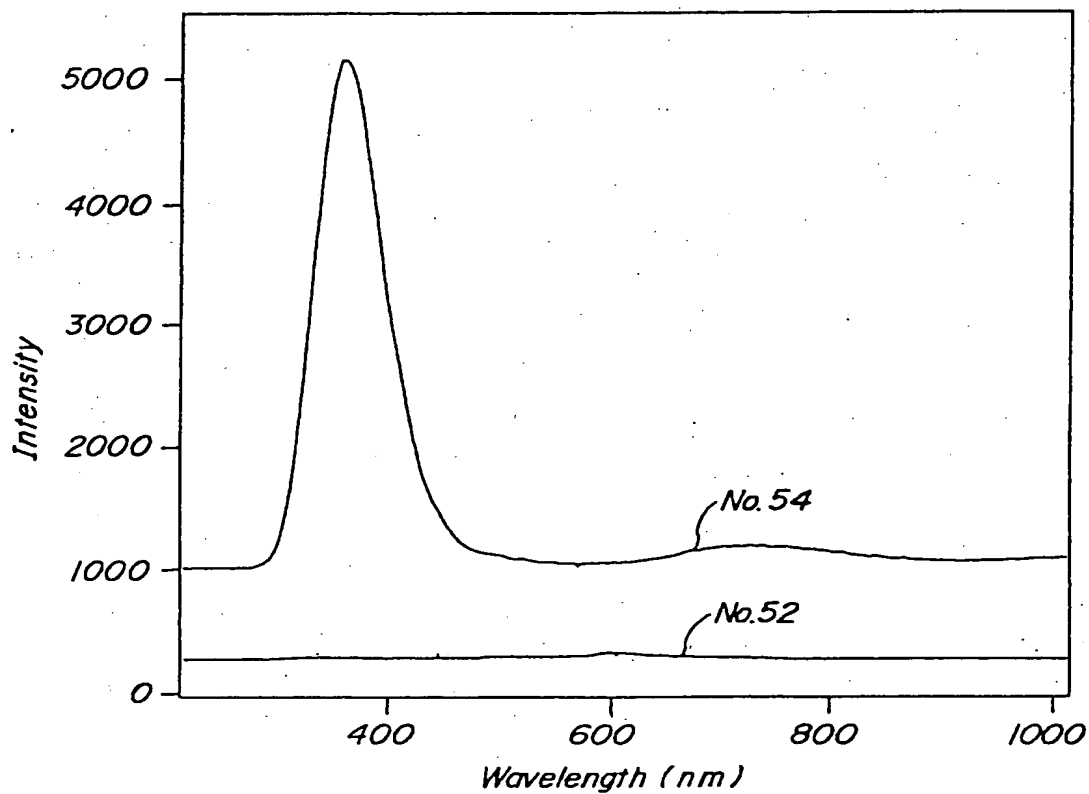
FIG. 25

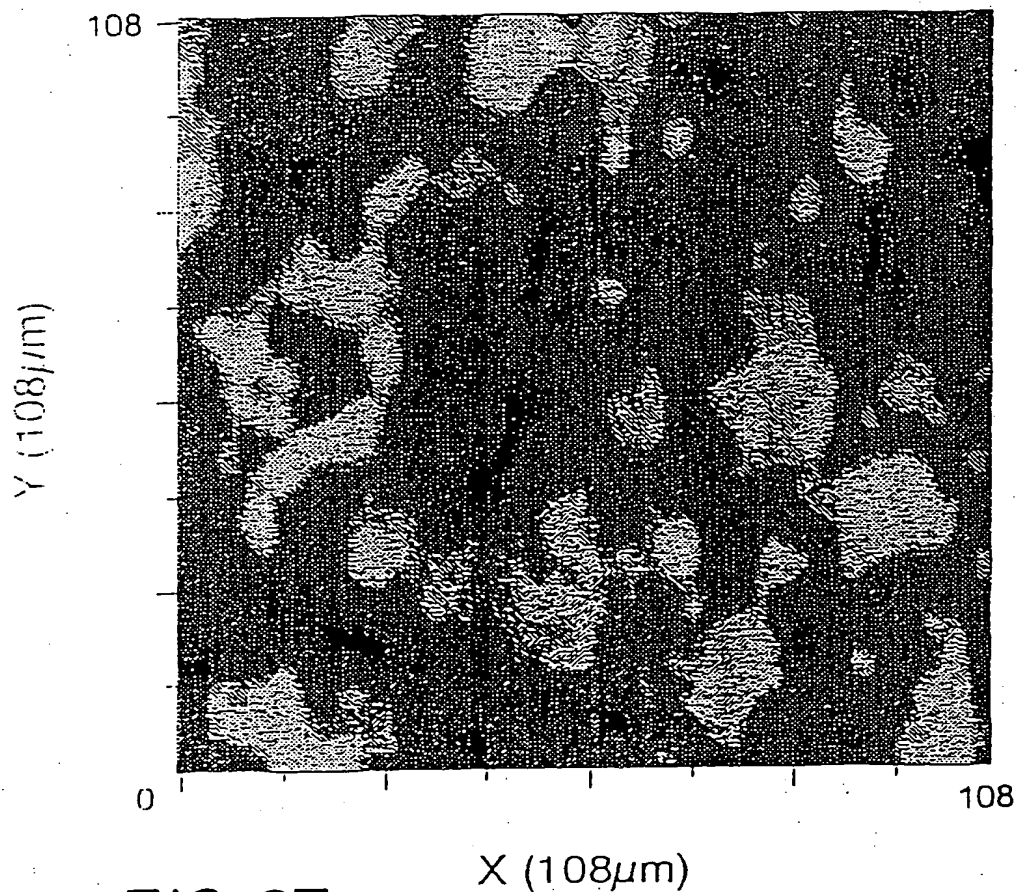
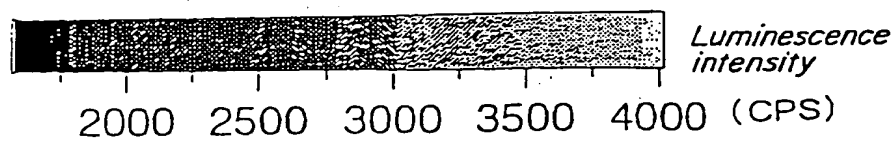
FIG. 26*FIG. 27*

FIG. 28

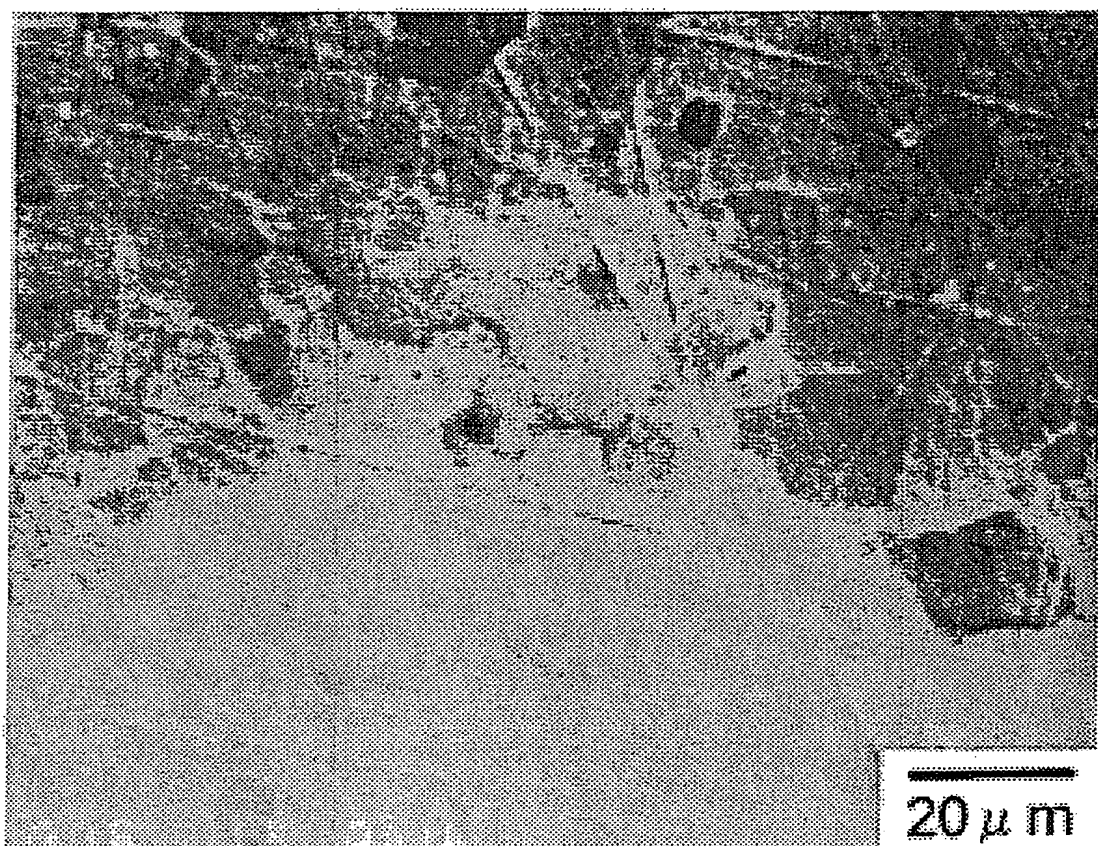


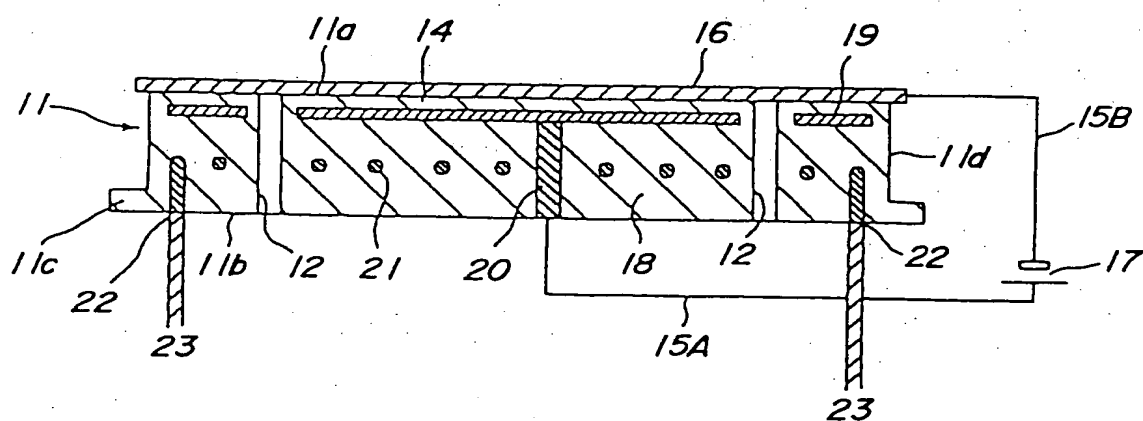
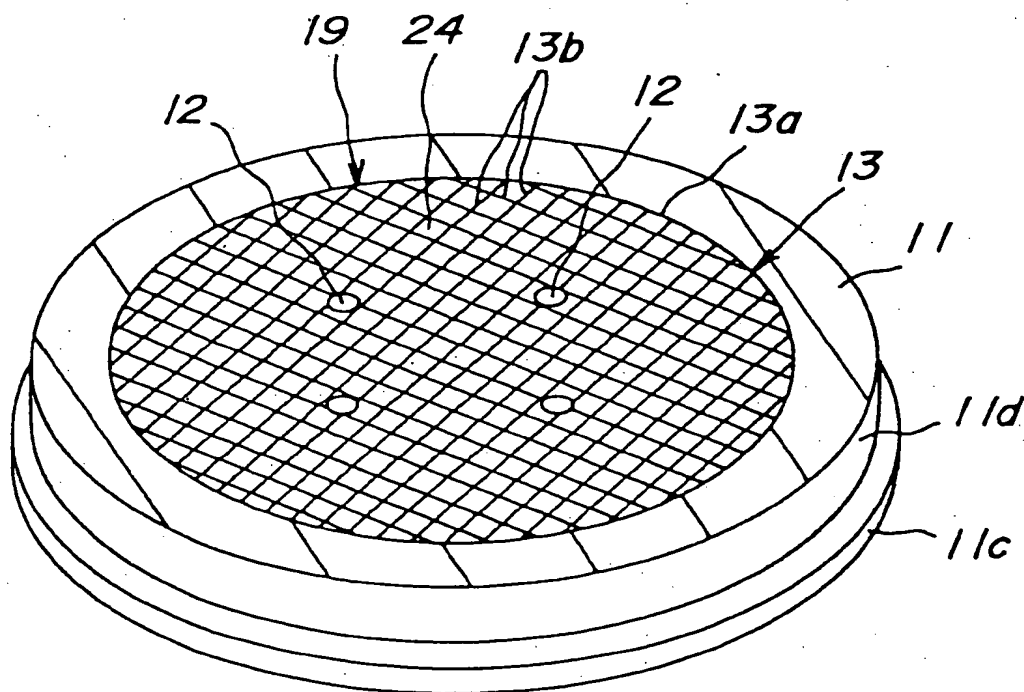
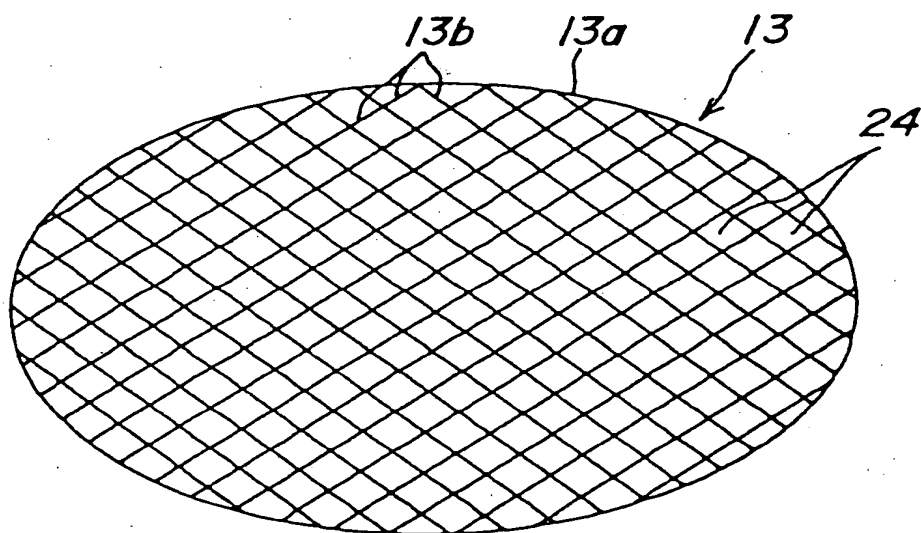
FIG. 29

FIG. 30a**FIG. 30b**

ALUMINUM NITRIDE SINTERED BODY, METAL EMBEDDED ARTICLE, ELECTRONIC FUNCTIONAL MATERIAL AND ELECTROSTATIC CHUCK

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The present invention relates to a novel aluminum nitride sintered body having a high purity and a low volume resistivity, and metal embedded articles, electronic functional materials and electrostatic chucks utilizing this aluminum nitride sintered body.

2. Description of Related Art

At present, in film forming processes comprising the steps of transferring, exposing to light, chemical vapor depositing, sputtering and the like, and in the succeeding steps of micromachining, washing, etching, dicing and the like, of a semiconductor wafer, electrostatic chucks are used for attracting and holding the semiconductor wafer. As a substrate of such electrostatic chucks, dense ceramics have been drawing attention. Particularly, in apparatuses for manufacturing semiconductors, halogenous corrosive gases such as ClF_3 and the like are frequently used as etching gases or cleaning gases. Moreover, in order that the semiconductor wafer is rapidly heated or cooled while being chucked, the substrate of the electrostatic chuck is desired to have a high thermal conductivity. It is further desired to have such a high thermal shock resistance that it may not fracture due to a rapid temperature change. A dense aluminum nitride has a high corrosive resistance against halogenous corrosive gases as mentioned above. Moreover, it has been known that such an aluminum nitride is a high thermal conductive material and its volume resistivity is not less than $10^{14} \Omega\text{-cm}$ at room temperature. Further, it is also known that aluminum nitride has a high thermal shock resistance. Therefore, it is accounted preferable to form a substrate of an electrostatic chuck for semiconductor manufacturing apparatuses of an aluminum nitride sintered body.

On the other hand, in the semiconductor-manufacturing apparatuses, in order to use an electrostatic chuck as a susceptor for holding a semiconductor wafer, it is necessary to enhance the attracting force of the electrostatic chuck, and consequently it is necessary to decrease the specific resistance of the substrate. For example, in Japanese Patent Publication No. 7-19831, in order to increase the attracting force of the electrostatic chuck by decreasing the resistance of the insulating dielectric layer of the electrostatic chuck, an insulating material having a high volume resistivity is incorporated with a conductive or semiconductive material to adjust the resistivity of the insulating dielectric layer to not more than $10^{13} \Omega\text{-cm}$. Moreover, in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 2-22166, ceramics starting materials containing alumina as a main component are fired in a reducing atmosphere to produce dielectric ceramics for electrostatic chucks. In this case, the ceramic starting material is made to contain an alkali earth metal and a transition metal in amounts as oxide of 1-6% and 0.5-6%, by weight, respectively. In this method, for example, it is intended to increase the dielectric constant, concurrently decreasing the volume resistivity to 10^{12} - $10^{18} \Omega\text{-cm}$, by incorporating TiO_2 with the alumina ceramics, thereby to obtain a high attracting power.

However, according to such a method, there will be posed problems such that products produced by corrosion of alkali earth metals and transition metals yield particles.

However, highly purified aluminum nitride sintered bodies are not suited for forming a substrate of electrostatic

chucks for semiconductor-manufacturing apparatuses, because of such a high volume resistivity thereof as at least $10^{14} \Omega\text{-cm}$. In order to provide them with a sufficient attracting force, it is necessary to form an extremely thin insulating dielectric layer, 300 μm thick or less. However, it has been found that when such a thin insulating dielectric layer contacts with halogenous corrosive gas or plasma, during its long time use, there is a possibility of causing an insulation breakdown and the like occurring from a starting point on any of reactant layers on the surface of the insulating dielectric layer. From this point of view, it has been found that the insulating dielectric layer is preferred to be 500 μm thick or more.

However, in conventional electrostatic chucks made of an aluminum nitride sintered body, such a thick insulating dielectric layer results in decrease of the attracting force of the electrostatic chucks. Particularly in a low temperature region where a volume resistivity is high, it has been difficult to provide a sufficient attracting force. Particularly, it is at a low temperature of from -50°C . to -60°C . that dry etching processes are conducted, and it is at relatively a low temperature of around 100°C . that highly densified plasma CVD processes are conducted. Therefore, in such low temperature processes, it has been difficult to constantly provide a predetermined attracting force.

For this reason, the present inventors have restudied the aluminum nitride sintered bodies per se.

For example, in an electrostatic chuck comprising an aluminum nitride substrate, the effect of adding a low resistivity material to the aluminum nitride substrate was studied according to the description in Japanese Patent Publication No. 7-19831. By this method, the volume resistivity of the aluminum nitride sintered body was able to be reduced to not more than $10^{13} \Omega\text{-cm}$. However, with this electrostatic chuck, there is a possibility of causing pollution to semiconductor by separation of the added low resistant metal or the like from the surface of the substrate.

Alternatively, it has been proposed to improve a thermal conductivity as well as a density of aluminum nitride by adding an oxide or carbonate of a rare earth element such as yttrium or the like, as a sintering assistant, to an aluminum nitride starting material (Japanese Patent Publication No. 63-46032). Using such a sintering assistant, dense aluminum nitride sintered bodies can be manufactured even by a normal pressure sintering method. However, such aluminum nitride sintered bodies have a high volume resistivity, and even those of about 99% relative density have a volume resistivity on a level of 10^{13} - $10^{15} \Omega\text{-cm}$.

SUMMARY OF THE INVENTION

It is, therefore, an object of the present invention to provide a novel aluminum nitride sintered body having a high purity and a low volume resistivity.

It is another object of the present invention to provide a novel electronic functional material comprising such an aluminum nitride sintered body and having a volume resistivity on the same level as that of semiconductors, and an electrostatic chuck using such an aluminum nitride sintered body.

According to the first aspect of the invention, there is the provision of an aluminum nitride sintered body characterized by comprising rare earth element(s) in a total amount (as oxide thereof) of 150 ppm-0.5%, by weight, and at least one metal impurity except rare earth elements in a total amount of not more than 900 ppm, and having a main peak within a wavelength region of from 350 nm-370 nm in a spectrum obtained by a cathode luminescence method.

Further, according to the second aspect of the invention, there is the provision of an aluminum nitride sintered body characterized by comprising rare earth element(s) in a total amount (as oxide thereof) of 150 ppm–0.5%, by weight, at least one metal impurity except rare earth elements in a total amount of not more than 900 ppm, and constituent aluminum nitride crystal grains having an oxygen concentration of 0.50%–2.00%, by weight, measured by an electron probe X-ray microanalyzer.

Further, according to the third aspect of the invention, there is the provision of an aluminum nitride sintered body characterized by comprising rare earth element(s) in a total amount (as oxide thereof) of 150 ppm–0.5%, by weight, and at least one metal impurity except rare earth elements in a total amount of not more than 900 ppm, and having a g-value of an unpaired electron of not more than 2.000 in a spectrum of the aluminum nitride sintered body obtained by an electron spin resonance method.

Further, according to the fourth aspect of the invention, there is the provision of an aluminum nitride sintered body characterized by comprising rare earth element(s) in a total amount (as oxide thereof) of 150 ppm–0.5%, by weight, and at least one metal impurity except rare earth elements in a total amount of not more than 900 ppm, and having a spin amount obtained from a spectrum measured by electron spin resonance method of at least 1×10^{13} spins per unit mg of aluminum.

Further, according to the fifth aspect of the invention, there is the provision of an aluminum nitride sintered body characterized by comprising rare earth element(s) in a total amount (as oxide thereof) of 150 ppm–0.5%, by weight, at least one metal impurity except rare earth elements in a total amount of not more than 900 ppm, and constituent aluminum nitride crystal grains having an average grain diameter of at least $3.0 \mu\text{m}$, and said aluminum nitride sintered body having a volume resistivity of 1.0×10^6 – $1.0 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$.

Further, according to the sixth aspect of the invention, there is the provision of a metal embedded article comprising one of the aforesaid aluminum nitride sintered bodies and a metal member embedded therein. This aspect further provides an electronic functional material comprising one of the aforesaid aluminum nitride sintered bodies.

Furthermore, according to the seventh aspect of the invention, there is the provision of an electrostatic chuck having an attracting surface for attracting and holding a semiconductor, which comprises a substrate comprising one of the aforesaid aluminum nitride sintered bodies, a plate-type electrode embedded therein, and a power source for supplying the plate-type electrode with a direct current power.

The present inventors, in the course of manufacture of an aluminum sintered body containing not more than 900 ppm of at least one metal impurity other than rare earth elements, have surprisingly succeeded in providing an aluminum nitride sintered body with a volume resistivity of not more than $1 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$ by adjusting the content of the rare earth elements (as oxides thereof) in the sintered body to not more than 0.5% by weight, and preferably making the sintering to proceed so that constituent aluminum nitride crystal grains may have an average grain diameter of at least $3.0 \mu\text{m}$. The reason for such a result is not clear, but it can be conjectured as follows:

As a basic way of thinking, the resistance of aluminum nitride sintered bodies can be calculated as a resistance of a circuit formed by connecting aluminum nitride crystal grain resistances with grain boundary resistances in series and

parallel. The present inventors have accelerated densification of a sintered body, by employing aluminum nitride particles with high purity, admixing a small amount of a rare earth element therewith, and applying a high pressure by means of hot pressing or the like.

In this case, if the rare earth element compound is admixed in an amount of more than 0.5% by weight, oxygen existing in the starting particles diffuses towards the outside of the particles during firing. In contrast therewith, according to the present invention, by adjusting the amount of the rare earth element compound to small, and applying a high pressure during sintering, the oxygen is made to remain in aluminum nitride crystal grains in the state of solid solution. This oxygen in the crystal grains replaces nitrogen atoms in AlN, to form a donor level in a band gap, with the consequence that the electron conductivity in the grains is improved. As mentioned above, the oxygen solid-solution in aluminum nitride crystal grains is essential for decreasing the resistance of each crystal grain.

Conventionally, rare earth elements such as yttrium or the like have been incorporated, as a sintering assistant, with aluminum nitride sintered bodies in an amount as oxide thereof of several percent by weight (Japanese Patent Publication No. 63-46032). If this amount is positively decreased, a dense body becomes hardly obtainable in normal pressure sintering. Besides, a study has been conducted to improve a thermal conductivity of aluminum nitride sintered bodies by increasing the amount of these sintering assistants to be added. That is to say, it has been a common sense to add about several % by weight of a sintering assistant in order to decrease porosity and increase thermal conductivity of aluminum nitride sintered bodies.

Further, the starting powder of aluminum nitrides contains oxygen within the particles thereof. The oxygen existing in the inside of each particle diffuses towards the outside of the particles by virtue of an action of the sintering assistant during sintering. It has been assumed that the thermal conductivity is more improved with progressing process of discharging the oxygen from the aluminum nitride particles.

Namely, it has been considered that the oxygen atoms are a kind of impurities which remain in the aluminum nitride crystal grains even after sintering. Accordingly, a study to decrease the amount of oxygen remaining in the grains has been conducted in order to improve the thermal conductivity of sintered bodies. From another point of view, a study for utilizing aluminum nitride sintered bodies as a material having a volume resistivity in the region of semiconductors has not been heretofore conducted.

In contrast, according to the present invention, the amount of the oxygen remaining in grains after pressure sintering, is controlled by adjusting the amount of the rare earth element compound blended and increasing the pressure during sintering, with the consequence that the oxygen is made to remain as a donor for decreasing the resistance of each crystal grain. It is an utterly novel concept that the oxygen remaining in crystal grains after sintering is used as a donor, in order to decrease the volume resistivity of aluminum nitride sintered bodies to the same level as semiconductors.

The content of the rare earth element(s) in aluminum nitride sintered bodies is necessary to be not more than 0.5% by weight as oxide thereof. If it exceeds 0.5% by weight, the oxygen existing in crystal grains diffuses toward the outside of the grains during sintering. If the oxygen is thus purged out and the interior of the grains is purified, the thermal conductivity is increased by virtue of decrease of phonon scattering with decreasing oxygen, but the resistance of each

grain is also increased. Further, rare earth elements remaining at boundaries and triple points of each aluminum nitride crystal grain form an intergranular phase. This intergranular phase disorders the crystal lattice near the grain boundary of each aluminum nitride crystal grain adjacent to others, and loosens adhesion between crystal grains. It is considered that the decrease of the volume resistivity of the sintered body has so far been impeded by such disordering at each grain boundary of crystal grains. In the aluminum nitride sintered bodies according to the present invention, even the disorder of atom arrangement at the aluminum nitride crystal grain boundary can be hardly seen.

From this point of view, the volume resistivity of the sintered bodies can be more lowered by decreasing the content of the rare earth elements to not more than 0.1% by weight.

It is necessary that the content of the rare earth elements in the sintered body is made to be not less than 150 ppm. It has been found that if it is made to be not less than 300 ppm, the decrease of the volume resistivity becomes particularly noticeable. From this point of view, the content of the rare earth elements in the sintered body is more preferred to be not less than 300 ppm.

Particularly for use in semiconductor processes, alkaline metals and transition metals which are regarded as impurities in these processes are not preferred. Further, it is considered that metal impurities except rare earth elements are present inside the grains or at grain boundaries and function to increase an in-grain resistance or grain boundary resistance.

Further, in the present invention, it is necessary to employ starting materials with high purity, more concretely, the content of metal impurities except rare earth elements must be restricted to not more than 900 ppm. If it exceeds 900 ppm, the tendency to increase the volume resistivity of the sintered body is shown as conceived. Since these metals are included as impurities, it is preferred to be as small an amount as possible. Accordingly, the amount of the metal impurities except rare earth elements is preferred to be not more than 500 ppm, more preferably not more than 100 ppm, including 0 ppm to below a detectable limit.

Further, the average grain diameter of the aluminum nitride crystal grains in the sintered bodies is preferred to be not less than 3.0 μm , more preferably not less than 4.0 μm , and most preferably not less than 5.0 μm .

If the average grain diameter of the crystal grains increases, the number of the crystal grain boundaries per unit length of the conduction path in the sintered body decreases. In general, the resistance of the crystal grain boundary is larger than that in the crystal grains, for example, in the case where the sintering temperature is increased to grow crystals, a tendency to decrease volume resistivity thereof is shown. It is important to decrease the number of the grain boundaries per the number of the grains, in order to decrease the volume resistivity of the sintered body. Therefore, if the crystal grains have grown to have an average grain diameter only up to less than 3.0 μm , since the frequency of the grain boundaries per conduction path increases, the resistivity of the sintered body also increases.

There is no particular upper limit in the average diameter of the aluminum nitride crystal grains, it is generally preferred to be not more than 20 μm .

Further, the aluminum sintered bodies are preferred to have a relative density of not less than 98.5%, whereby the volume resistivity of the sintered bodies is further decreased. From this point of view, the relative density of the sintered

body is preferred to be not less than 99.0%, more preferably not less than 99.6%.

As mentioned above, in the present invention, the aluminum nitride sintered bodies are required to be extremely densified, and at the same time, the amount of the rare earth elements added is decreased to such an amount that the rare earth elements substantially may not act as a sintering assistant. At the same time, the amount of other metal elements to be added which is functionable to promote sintering is required to be decreased to the utmost as mentioned above. Under such a condition, generally only a relative density of not more than 90% can be obtained by means of normal pressure sintering.

Therefore, in order to obtain the aluminum sintered bodies according to the present invention, it is necessary to employ a press sintering process such as a hot press process and a hot isostatic press process, whereby the aluminum nitride sintered bodies can be densified without requiring any sintering assistant.

Thus, one of the principal points of the present invention is that a mechanical pressure is also applied during firing. For example, according to the conventional concept, the hot press process has been understood as a process for applying a mechanical pressure for promoting densification of sintered bodies.

However, in the present invention, it is not only for promoting densification of sintered bodies. Namely, under a high temperature condition during firing, there is a possibility such that the electron state of the aluminum nitride crystal grains or grain boundaries is interfered synergistically with small amounts of rare earth elements having existed at the surface of the aluminum nitride grains from prior to firing, which would not occur in a normal pressure sintering. It is assumed that such an interference controls the arrangement of aluminum atoms and nitrogen atoms at the boundaries of adjacent crystal grains and thus decreases the resistance at the grain boundaries. It is highly possible that the above causes the decrease of the resistance at the grain boundaries, and also may effect in decrease of the in-grain resistance.

The thus obtained aluminum nitride sintered bodies according to the present invention surprisingly have a volume resistivity in the range of 1×10^{12} – $1 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$, particularly not more than $1 \times 10^{11} \Omega\text{-cm}$, and more particularly not more than $1 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$. Such a range of the volume resistivity belongs just in the region for semiconductors. The present invention, in highly pure aluminum nitride sintered bodies including very small amounts of metal impurities and rare earth elements, first provides a sintered body having a volume resistivity of semiconductor region. In this respect, the present invention is epoch-making.

Further, the aluminum nitride sintered bodies have hitherto been studied as an electrically insulating material with a high thermal conductivity. Furthermore, an attempt has been made to decrease the resistance by doping aluminum nitride sintered bodies with an electric conductor or semiconductor. However, a study has not been conducted to decrease the resistance of the aluminum nitride crystal grains per se, like the present invention.

The present inventors have further investigated boundaries of each crystal grains, and have searched into the reason for the drastic decrease of the volume resistivity of the sintered body. First, in the case where no rare earth element was added as described above, the volume resistivity of the sintered body was not so decreased as the case of the present invention, and rare earth elements did not form

solid-solution in the crystal grains, so that it is conjectured that if a very small amount of rare earth elements existed in the boundaries of adjacent crystal grains, the resistance at the crystal grain boundaries could be decreased.

In fact, the present inventors have found by each measuring method as mentioned below that rare earth elements substantially do not exist within the aluminum nitride crystal grains, but are present in the boundary of two aluminum nitride crystal grains adjacent to one another. In this specification and claims, that the phrase "rare earth elements substantially do not exist in crystal grains" should be understood to mean that there is shown no peak corresponding to rare earth elements by means of EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer).

It has been found that the rare earth elements exist in the grain boundary of adjacent two aluminum nitride crystal grains but do not form a crystalline phase, and are present in the grain boundary between crystal grains on an atomic level. And it has been found that in the grain boundary of adjacent two aluminum nitride crystal grains, the disordered portion of the crystal lattices composing each aluminum nitride crystal grain can hardly be observed, and that the width of this portion is not more than 5 nm, particularly not more than 1 nm. In some measured samples, such a disorder of the crystal lattices at interfaces of the grains substantially could not be observed. It is conjectured that the resistance between crystal grains is extremely decreased, because of such a specific microstructure at the grain boundary of the crystal grains.

Further, the present inventors have investigated the triple point (triple point formed by three aluminum nitride crystal grains) in the aluminum nitride sintered bodies, and found that the crystalline phase at the triple point substantially does not contain rare earth elements. From this result, it is conjectured that the rare earth elements exist, as an extremely thin amorphous phase, near the surface or on the surface of each aluminum nitride crystal grain. Even at the triple point, it has been found that rare earth elements exist only near the surface or on the surface of the crystal grains.

From these results, it has been elucidated why the volume resistivity is extremely increased in the case where much metal impurities except rare earth elements are included. It is because that such a metal atom impurity forms solid-solution within the aluminum nitride crystal grains or exists in the grain boundaries, and such crystal grains or grain boundaries are considered to have a high resistance.

Further, the difference between a total oxygen content in an aluminum nitride sintered body and an oxygen content in the assumed oxides of rare earth elements is preferred to be not less than 0.5% by weight. This difference represents the content of the oxygen remaining in the aluminum nitride crystal grains. By increasing this up to not less than 0.5% by weight, the resistance of the crystal grains per se can be decreased, whereby the volume resistivity of the whole sintered body also can be extremely decreased. However, the upper limit is 2.0% by weight.

The present inventors have taken spectra by means of an electron spin resonance method (ESR method) with respect of each sample of the aluminum nitride sintered bodies having a low volume resistivity according to the invention, in order to study the constitution of the defect structure of inside the crystalline phase and at the grain boundary. This principle will be explained briefly. Under a magnetic field, an energy level of unpaired electrons is split due to the Zeeman's effect. To these energy levels sensitively react an orbit movement of electrons and a mutual action of neigh-

boring electrons with a nuclear magnetic efficiency. In the ESR method, it is possible to obtain information about atoms, chemical coupling or the like in the vicinity of an atom having the unpaired electrons, by measuring the split energy levels.

In the aluminum nitride, the g-value of the unpaired electrons of aluminum varies corresponding to a crystal field where the unpaired electrons exist. This g-value is 2.0000 theoretically in a free electron, and 2.002316 after a relativistic correction. The Al atom and N atom in the aluminum nitride crystalline phase have a wurtzite structure with four coordinations. Therefore, an Sp^3 hybridized orbit is constructed by one aluminum atom and three nitrogen atoms. It is possible to know, from the g-value of each sample, what crystal coordination that unpaired electrons in the lattice defects exist in or what kind of elements exist around the unpaired electrons.

From this result, it has been proved that in the aluminum nitride sintered bodies according to the present invention, the g-value of the unpaired electrons of the aluminum in a spectrum by means of ESR method is not more than 2.000.

If the kind of atoms coupled with an Al atom having unpaired electrons is varied, the g-value will be largely varied. The cause for resulting such a low g-value as the above is attributable to a variation of the kind of atoms coupled with the aluminum. In a Si atom having a four coordinate structure, it has been reported that the same variation of the g-value as the above occurs (see: "ESR assessment method of materials", IPC Publishing, page 57). This reason is conjectured to be due to an influence of oxygen atoms remaining in aluminum nitride crystal grains.

It has also been found that the spin amount per unit mg of aluminum obtained from a spectrum by means of ESR method is not less than 1×10^{13} spin. The measuring method was according to the method described in Hiroaki Ohya and Jun Yamauchi: "Electron Spin Resonance" published by Kodansha Co., Ltd. That is, the absorption intensity in ESR spectra is proportional to the percentage of unpaired electrons in the aluminum nitride crystal grain. The quantitative determination of the g-value needs to be conducted comparing with a standard sample having a known g-value. Namely, it is necessary that the sample having a known g-value and the sample of the aluminum nitride sintered body according to the present invention are measured under the same condition, absorption curves obtained are converted into integral curves, and then areas defined by the integral curves are compared with each other.

The present inventors quantitatively determined a single super fine line of Mn^{2+}/MgO by using a solution of TEM-POL (4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) having a known spin amount, compared the spin amount with the line, and calculated the spin amount per unit mg of the aluminum nitride sintered body from an area ratio of peaks.

In order to estimate the state of the electrons in the band gap affecting on the electric property of the aluminum nitride sintered body and further clarify the feature of the present invention, the inventors measured a cathode luminescence spectrum.

A cathode luminescence is generally a kind of reflection waves from a sample when it is irradiated with an electron ray. As shown in FIG. 1 as a schematic view, if an excited electron exits from a valence band to a conduction band, a positive hole is formed in the valence band. Then, luminescence corresponding to a band gap between the valence band and the positive hole in the valence band is emitted. In

addition, in the case where a local electron level other than the conduction band is generated by a function of defects or impurities included in the crystal, luminescence is emitted by virtue of re-coupling of excited electrons in the local electron level with the positive holes in the valence band. Therefore, it is possible to obtain information about an energy band structure, a crystal property and defects and impurities included in the crystal from the cathode luminescence spectrum.

A cathode luminescence spectrum of the sintered body according to the present invention was measured. As the result, as shown in FIGS. 23 and 25, it was found that a strong main peak existed in the wavelength range of 350–370 nm. Further, a weak peak, which was assumed as a double multiple wave of the main peak, was detected in a wavelength range of 650–750 nm.

Further, as a comparative object, a highly densified sintered body was prepared by admixing an aluminum nitride powder with 5% by weight of yttria powder and firing. With respect to this sintered body, a cathode luminescence spectrum was measured. As the result, for example, as shown in FIGS. 24 and 25, weak peaks were observed at wavelengths of about 340 nm, 500 nm and 600 nm, respectively.

Such a difference in the wavelength of luminescence represents a difference of kinds of luminescence i.e. an electron level in the band gap. Alternatively, a difference in intensity of luminescence shows a difference of electron density due to impurities. That is, in the sintered body according to the present invention, a very strong and sharp peak was observed in the wavelength range of 350–370 nm. This shows existence of a very strong new electron level and a high electron density due to a particular impurity.

Then, the inventors conducted a cathode luminescence two-dimensional mapping with respect to luminescence of 360 nm wavelength, in order to specify whether an electron level generating a strong main peak in the wavelength range of 350–370 nm exists in aluminum nitride crystal grains in the sintered body or in the intergranular phase of the crystal grains.

Then, the result of this mapping was compared with a scanning electron photomicrograph with respect to the same view field of the same sample. It was proved that a very strong luminescence of 360 nm wavelength by cathode luminescence existed in the aluminum nitride crystal grains. On the other hand, grain boundary portions were dark, and the above mentioned luminescence could not be seen. This shows that regions of high electron density i.e. regions of high local electron level, are distributed within the grains and not in the intergranular portions. From this result, it has been found that the electric property of the crystal grains per se has a strong influence upon the volume resistivity of the sintered body.

Further, distribution of oxygen density was measured by means of an electron probe X-ray microanalyzer (EPMA) with respect to the sintered bodies of the present invention. As the result, it has been found that in the sintered bodies of the present invention, a relatively large amount of oxygen forms solid-solution in the grains.

In the sintered bodies of the present invention, it is assumed that a relative large amount of oxygen forms solid-solution in the aluminum nitride crystal grains, and this provides the local electron level and contributes to decreasing the in-grain resistances. This is in accordance with the high intensity of the absorption peak on the ESR spectrum.

Concretely, as a result of determination of the oxygen concentration in the aluminum nitride crystal grains consti-

tuting the sintered bodies according to the invention, it has been found that a concentration of not less than 0.5%, preferably not less than 0.6%, by weight, is required. It has no particular upper limit, but it is preferred to be not more than 2.0%, more preferably no more than 1.0%, by weight.

In summarizing the experimental results mentioned above, it is conjectured that the electric resistance of crystal grains may be decreased according to the following process. Namely, when oxygen forms solid-solution in aluminum nitride crystal grains, the oxygen replaces nitrogen at a nitrogen lattice site. In this case, because of a compensation of an electric charge between nitrogen N^{3-} and oxygen O^{2-} , a conductive electron (donor) or a vacancy is formed in the aluminum lattice, which influences largely upon the electric conductivity. It is considered that the formation of such conductive electron or vacancy in the lattice decreases internal electric resistance of the aluminum nitride crystal grains and largely contributes to decrease the electric resistance of the sintered body.

The present inventors also determined the distribution of the oxygen concentration by means of electron probe X-ray microanalyzer (EPMA) with respect to a comparative object sintered body admixed with 5% by weight of yttria. As the result, in the case of the sintered body admixed with 5% by weight of yttria, the internal oxygen concentration of the crystal grains was decreased relatively. Moreover, it has been found that a portion including relatively much oxygen almost overlaps a portion containing yttria. It has been known that yttria does not form solid-solution in aluminum nitride grains and is discharged to intergranular portions. Accordingly, most oxygen atoms are not present in the grains but at grain boundaries.

Therefore, in the course of sintering progress, the yttrium is discharged from the grains, when the yttrium shows a tendency to entrain oxygen atoms towards grain boundaries. Therefore, it is considered that oxygen atoms in the grains have been decreased.

Next, a method for producing the sintered bodies according to the present invention will be explained. As an aluminum nitride starting powder, the powder obtained by a direct nitriding method as well as a reductive nitriding method can be used. At present, the powder by the reductive nitriding method is more preferred, since this method readily yields a powder having a low metal impurity content. However, even the powder obtained by a direct nitriding method can be used with no problem, if the purity of aluminum raw materials is improved and inclusion of impurities is prevented in each step of the manufacturing process.

In the finally resulting sintered bodies, since the difference between the total oxygen content in the aluminum nitride sintered body and the oxygen content in oxides of rare earth elements is preferred to be not less than 0.5% by weight, the oxygen content in the starting powder is rather important. When the oxygen content in the starting powder is low, a post-treatment for introducing oxygen into the starting powder becomes required. For example, the oxygen content in the starting powder can be increased by an oxidation treatment in which the starting powder is heated at a temperature of 400–800° C. in oxidative atmosphere such as air. Alternatively, the starting powder can be admixed with various kinds of alumina powder or an alumina precursor.

Finally, the difference between the total oxygen content in the aluminum nitride starting powder and the oxygen content in oxides of rare earth elements before subjecting to caramelizing and firing steps is preferred to be not less than 0.5% by weight.

However, in order to uniformly disperse oxygen atoms in each aluminum nitride crystal grain which constitutes a sintering body, it is preferred to make the oxygen content in the starting powder sufficiently high as mentioned above: on the stage where the starting powder has been produced, without conducting the post-treatment as mentioned above.

Further, the above starting powder can be admixed with rare earth elements in various forms. For example, the aluminum nitride starting powder can be admixed with powder of a simple substance or a compound of rare earth elements.

Generally, oxides of rare earth elements are most readily available. However, in the case where oxides of rare earth elements are employed, the amount of the adding rare earth elements is very small in the present invention and, therefore, if dispersibility of the oxides of rare earth elements is insufficient, it will be difficult to uniformly disperse the rare earth elements over the whole sintered body, whereby various properties such as volume resistivity or the like in each portion of the sintered body are caused to vary.

Therefore, in the present invention, compounds such as nitrates, sulfates, alkoxides or the like of rare earth elements are dissolved in an appropriate solvent in which these compounds are soluble, to thereby obtain solution and this solution can be admixed with the aluminum nitride starting powder. Thereby, even if the rare earth elements are added in a trace amount, the rare earth elements are uniformly dispersed to every portion in the sintered body. Moreover, since it is most probable that rare earth elements are dispersed on the surface of each grain as a very thin layer, the high resistant rare earth element compounds become difficult to precipitate partially. If dispersion is insufficient, it may occasionally happen that the crystals comprising rare earth elements are precipitated locally. A small ratio of precipitates will not influence upon the above requirements.

When a dry press shaping process is employed, a spray dry process can be proposed as a process for drying the aforementioned starting powder. This process is particularly preferred as an instant drying process for compounds of rare earth elements as a trace additive.

Alternatively, a tape shaping process may be employed. In this case, solution obtained by dissolving compounds such as nitrates, sulfates and alkoxides or the like of rare earth elements may be added as an additive into a conventional tape shaping step. Because of very small loads, there will be no influence upon the shapability and dewaxability.

In a blending stage, an aluminum nitride starting powder is dispersed in a solvent, with which can be admixed rare earth element compounds in the form of oxide powder or solution as mentioned above. The mixing may be conducted by simple stirring. However, in the case where pulverization of aggregates in the starting powder is required, mixing pulverizing machines such as pot mill, trommel, attrition mill or the like may be employed. In the case where an additive soluble in a solvent for pulverization is employed, the time for conducting the mixing and pulverizing steps may be the shortest time required for the pulverization of the powder. Besides, binders such as polyvinyl alcohol or the like may be added.

A spray dry process is preferred for the step of drying the solvent for pulverization. Alternatively, after conducting a vacuum drying process, it is preferred to adjust the grain size by passing the dry powder through a sieve.

In the powder shaping step, when a disc-type shaped body is manufactured, a mold pressing process may be employed. A shaping pressure is preferred to be not less than 100

kgf/cm², and, however, it is not particularly limited, as far as the mold can be maintained. The hot press mold also can be loaded with a shaping material in a powdery form.

When a binder is admixed with a shaped body, the dewaxing may be conducted at a temperature of 200–800° C. in an oxidative atmosphere prior to firing.

In the case where an additive containing rare earth elements in the form of nitrates, sulfates and carbonates is added, denitrification, desulfurization and decarboxylation may be conducted for the starting powder or powdery shaped body, prior to firing. Such a degassing step may be conducted by heating the abovementioned starting powder or powdery shaped body under oxidative atmosphere, like the dewaxing step. In this case, it is necessary, however, to pay attention to damage of furnaces by NO_x gases, SO_x gases and the like.

Alternatively, the degassing may be conducted during firing, without conducting separately the degassing step such as denitrification, desulfurization, decarboxylation or the like.

Then, the shaped body is fired by means of a hot press process. The pressure in the hot pressing is required to be not less than 50 kgf/cm², preferably not less than 200 kgf/cm². There is no particular upper limit. However, in order to prevent the damage of the furnace, it is preferred to be not more than 1,000 kgf/cm², more preferably not more than 400 kgf/cm² from a practical point of view.

When the pressure is increased, it is possible to increase up to a maximum pressure all at once. However, it is particularly preferred to increase the pressure stepwise as the temperature rises, in order to improve the precision of the sintered body.

When a disc-type shaped body is fired by means of a hot press process, it is preferred to receive the shaped body in a sleeve having an inside diameter slightly larger than the outside diameter of the shaped body.

When degassing is required in the temperature increasing step, it is preferred to promote exhalation of gases by heating under vacuum in the temperature range from room temperature to 1,600° C.

Additionally, it is preferred to increase the temperature at a temperature increasing rate from between 50° C./hour and 1,500° C./hour up to a maximum temperature in firing. The maximum temperature is preferred to be 1,750–2,300° C. If the maximum temperature exceeds 2,300° C., aluminum nitride begins to decompose. If the maximum temperature is less than 1,750° C., the effective grain growth is restrained, and the average grain diameter will not reach 3 μm.

Further, as regards the time for sintering the shaped bodies, with the maximum temperature in the range from 1,850° C. to less than 1,900° C., the sintering was required to be conducted for at least 3 hours. Even at a maximum temperature from 1,900° C. to less than 2,000° C., the maximum temperature was necessary to be retained for not less than 2 hours. Further, when the retention time was made to be not less than 3 hours, or not less than 5 hours, a further decrease of volume resistivity was observed. When a maximum temperature of not less than 2,000° C. was retained for not less than 1 hour, a decrease of volume resistivity was observed. The retention time is preferred to be not more than 30 hours from the viewpoint of practical productivity in sintering furnaces. Cooling was conducted at a cooling rate of 300° C./hour from a maximum temperature to 1,400° C. Then, at 1,400° C., the power source was turned off, to allow spontaneous cooling. The influence of the cooling rate on resistance is not clear.

In the hot press process, there has now been proposed a process wherein boron nitride as a parting agent is applied between a shaped body or starting powder and a carbon jig. However, in the present invention, since there is a fear of inclusion of boron into the sintered bodies, use of the parting agent is not preferred.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The above and other objects, features and advantages of the present invention will become more apparent from reading the following description of the preferred embodiments taken in connection with the accompanying drawings, wherein:

FIG. 1 is a schematic view illustrating a principle of cathode luminescence;

FIG. 2 is a graph showing a relationship between an amount of metal impurities except yttrium and volume resistivity;

FIG. 3 is a graph showing a relationship between an amount of added Y_2O_3 and a volume resistivity of a sintered body;

FIG. 4 is a graph showing a relationship between an amount of excessive oxygen and a volume resistivity;

FIG. 5 is a graph showing a relationship between a g-value obtained from an ESR spectrum and a volume resistivity;

FIG. 6 is a graph showing a spin amount based on an ESR spectrum and a volume resistivity;

FIG. 7 is a scanning electron photomicrograph showing a ceramic tissue with respect to the sintered body of the Example 11;

FIG. 8 is a transition electron photomicrograph showing an enlargement of a ceramic tissue around a triple point of the sintered body shown in FIG. 7;

FIG. 9 is a transition electron photomicrograph showing an enlargement of a grain boundary of adjacent crystal grains with respect to the sintered body of an embodiment of the present invention;

FIG. 10 is a graph showing a result of an analysis by EDS of a grain boundary of adjacent crystal grains with respect to the sintered body of an embodiment of the present invention;

FIG. 11 is a graph showing a result of an analysis by EDS of the inside of a crystal grain with respect to the sintered body shown in FIG. 10;

FIG. 12 is a graph showing a result of an analysis by EDS of the inside of a crystal grain with respect to a sintered body of a comparative example;

FIG. 13 is a graph showing a result of an analysis of EDS of the inside of a crystal grain with respect to a sintered body of a comparative example;

FIG. 14 is a graph showing a result of an analysis by EDS of a grain boundary of adjacent crystal grains with respect to the sintered body shown in FIG. 12;

FIG. 15 is a graph showing a result of an analysis by EDS of a triple point with respect to a sintered body of a comparative example;

FIG. 16 is a graph showing an X-ray diffraction peak with respect to the sintered body of an embodiment of the present invention;

FIG. 17 is a TEM photograph of a ceramic tissue in a high magnification showing a crystal tissue in the vicinity of a grain boundary of adjacent crystal grains with respect to the sintered body of an embodiment of the present invention;

FIG. 18 is a TEM photograph of a ceramic tissue in a high magnification showing a crystal tissue in the vicinity of a

grain boundary of adjacent crystal grains with respect to a sintered body of a comparative example;

FIG. 19 is a transition electron photomicrograph showing a ceramic tissue of a sintered body of a comparative example;

FIG. 20 is a transition electron photomicrograph showing a ceramic tissue of a sintered body of another comparative example;

FIG. 21 is a schematic view showing a feature of microstructure of the sintered body of an embodiment of the present invention;

FIG. 22a is a schematic view illustrating the state of the grain boundary of adjacent crystal grains with respect to a sintered body of a comparative example;

FIG. 22b is a schematic view illustrating the state of the grain boundary of adjacent crystal grains with respect to the sintered body of an embodiment of the present invention;

FIG. 23 is a spectrum obtained by cathode luminescence with respect to the sintered body of an embodiment (Example 54) of the present invention;

FIG. 24 is a spectrum obtained by cathode luminescence with respect to the sintered body of Comparative Example 52;

FIG. 25 shows spectra obtained by cathode luminescence, respectively of the sintered bodies of Example 54 and Comparative Example 52;

FIG. 26 is a photograph showing a cathode luminescence two-dimensional mapping of the sintered body of Example 54;

FIG. 27 is a photograph showing a relationship between shades in a cathode luminescence two-dimensional mapping and luminescence intensity;

FIG. 28 is a scanning electron photomicrograph of a ceramic tissue in the same view field as FIG. 26 with respect to the sintered bodies of Example 54;

FIG. 29 is a cross sectional view schematically showing an example of electrostatic chuck; and

FIG. 30a is a slant view showing a principal portion partially cut away of the electrostatic chuck shown in FIG. 29; and

FIG. 30b is a slant view showing an example metal net usable as an electrode for an electrostatic chuck.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The present invention will be explained in more detail hereinafter by way of example and with reference to experimental results. The examples are not intended to limit the invention.

Each aluminum nitride sintered body shown in Tables 1-6 was produced. As the starting powder, aluminum nitride powder obtained by a reductive nitriding method was used. And amounts of oxygen and metal impurities in the starting powder are shown in FIGS. 1, 3 and 5. An additive solution was prepared by dissolving yttrium nitrate in isopropyl alcohol, and the additive solution was admixed with the aluminum nitride starting powder, using a pot mill. Mixing ratios of the yttrium as Y_2O_3 and amounts of the added alumina are shown in FIGS. 1, 3 and 5.

With this starting powder, disc-type shaped bodies having a diameter of 200 mm were produced by axial press molding at a pressure of 100 kgf/cm². The disc-type shaped body was received in a hot press mold and sealed hermetically. The temperature was increased at a temperature increasing

rate of 300° C./hour. In this case, the pressure was reduced in the temperature range from room temperature to 1,000° C. Concurrently with the increase of this temperature up above this range, the pressure was raised. The maximum temperature was changed as shown in Tables 2, 4 and 6, and each maximum temperature was retained for the retention time shown in Tables 2, 4 and 6.

The total amount of the metal impurities except yttrium was determined with respect to each of the thus obtained sintered bodies and the results are shown in Tables 1, 3 and 5. Further, yttrium content (Y), total oxygen (O), total carbon (C), and excessive oxygen (a difference between a total oxygen content and an oxygen content in yttria) are shown in Tables 1, 3 and 5. Besides, each value mentioned below was determined with respect to each sintered body, and the results are shown in Tables 2, 4 and 6. [g-Value]

Each g-value was found from a resonance condition formula in ESR. This formula is $h\nu = g\mu_B H$, wherein h is the Planck's constant, ν is a frequency of microwave, μ_B is Bohr magneton, and H is a magnetic field.

[Spin Amount (spin/mg)]

Calculated as mentioned above.

[Average Grain Diameter]

An electron photomicrograph was taken and a mean value of the lengths of longitudinal axes was calculated with respect to the observed grains.

[Thermal Conductivity]

Determined by a laser flash method.

[Strength]

Determined by four-point bending test at room temperature according to JIS-1601.

[Relative Density]

Determined according to the Archimedes' method.

[Color]

The appearance was visually observed.

[Volume Resistivity]

Determined by a volume resistivity measuring method for insulators according to JIS-2141. Abbreviations are used in each Table and drawing. For example, "1E+06" is meant by "1×10⁶".

TABLE 1

No.		Volume resistivity (Ω · cm)	Oxygen content in starting powder (wt %)	Amount of metal impurity in starting powder (ppm)	Amount of Y ₂ O ₃ added	Amount of Al ₂ O ₃ added	Amount of metal impurity except Y (ppm)	Y (ppm)	O (wt %)	C (wt %)	Amount of excessive oxygen (wt %)
1	Comparative Example	3E+14	1.8	5000	0.050	0	4500	350	1.70	0.05	1.69
2	Comparative Example	4E+13	1.5	3500	0.050	0	3100	320	1.40	0.05	1.39
3	Comparative Example	3E+12	1.2	3000	0.050	0	2800	350	1.10	0.05	1.09
4	Comparative Example	7E+12	1.0	1100	0.050	0	980	300	0.80	0.05	0.79
5	Example	7E+09	0.9	850	0.050	0	710	350	0.80	0.03	0.79
6	Example	9E+07	1.0	450	0.050	0	430	280	0.88	0.04	0.87
7	Example	8E+07	1.1	250	0.050	0	250	310	0.90	0.04	0.89
8	Example	9E+07	1.1	160	0.050	0	150	270	1.00	0.03	0.99
9	Example	6E+07	0.9	130	0.050	0	120	290	1.10	0.03	1.09
10	Example	2E+07	1.2	120	0.050	0	100	340	0.80	0.02	0.79
11	Example	1E+07	1.2	90	0.050	0	90	320	0.90	0.03	0.89
12	Example	8E+06	0.8	70	0.050	0	60	360	0.60	0.04	0.59
13	Example	8E+06	0.9	30	0.050	0	30	340	0.80	0.02	0.79
14	Example	1E+07	1.2	90	0.050	0	90	320	0.90	0.03	0.89

TABLE 2

No.		Maximum temperature (° C.)	Retention time (Hr)	g-value	Spin number (×10 ³ spin/mg)	Average grain diameter (μm)	Thermal conductivity (W/mK)	Strength (MPa)	Relative density (%)	Color
1	Comparative Example	2000	5	2.0032	0.4	12	70	320	98.9	black
2	Comparative Example	1950	5	2.0020	0.3	9	60	290	99.6	gray
3	Comparative Example	2000	5	2.0021	0.3	13	60	310	99.3	amber
4	Comparative Example	2000	5	2.0008	1.0	13	70	290	99.5	amber
5	Example	2000	5	1.9975	1.8	10	80	330	99.6	amber
6	Example	2000	5	1.9972	1.9	11	80	340	99.6	amber
7	Example	2000	5	1.9974	2.1	9	80	330	98.8	amber
8	Example	2000	5	1.9972	2.8	8	90	290	99.9	amber
9	Example	2000	5	1.9977	2.9	9	100	340	99.8	amber
10	Example	2000	5	1.9976	2.8	12	70	390	99.7	amber
11	Example	2000	5	1.9977	2.9	11	60	320	99.9	amber
12	Example	2000	5	1.9965	3.5	10	80	310	99.9	amber
13	Example	2000	5	1.9964	4.2	9	60	330	99.8	amber
14	Example	2200	1	1.9996	2.9	12	70	310	99.9	amber

TABLE 3

No.		Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Oxygen content in starting powder (wt %)	Amount of metal impurity in starting powder (ppm)	Amount of Y_2O_3 added	Amount of Al_2O_3 added	Amount of metal impurity except Y (ppm)	Y (ppm)	O (wt %)	C (wt %)	Amount of excessive oxygen (wt %)
15	Comparative Example	2E+13	1.2	90	10	0	90	900	0.10	0.03	0.08
16	Comparative Example	5E+12	1.2	90	8	0	80	870	0.10	0.02	0.08
17	Comparative Example	4E+12	1.2	90	5	0	70	780	0.20	0.03	0.18
18	Comparative Example	4E+14	1.2	90	5	0	90	32500	1.98	0.02	1.11
19	Comparative Example	5E+12	1.2	90	3	0	90	790	0.20	0.02	0.18
20	Comparative Example	9E+12	1.2	90	2	0	80	540	0.30	0.03	0.29
21	Comparative Example	5E+14	1.2	90	1	0	90	6000	1.30	0.04	1.14
22	Comparative Example	4E+12	1.2	90	1	0	70	660	0.20	0.02	0.18
23	Example	1E+12	1.2	90	0.8	0	90	670	0.50	0.03	0.48
24	Example	2E+09	1.2	90	0.6	0	90	560	0.85	0.01	0.83
25	Example	9E+08	1.2	90	0.5	0	80	450	0.90	0.03	0.89
26	Example	1E+08	1.2	90	0.2	0	80	560	0.85	0.02	0.83
27	Example	5E+07	1.2	90	0.1	0	80	640	0.92	0.03	0.90
28	Example	2E+07	1.2	90	0.07	0	90	450	0.95	0.03	0.94
29	Example	1E+07	1.2	90	0.05	0	70	320	0.84	0.02	0.83

TABLE 4

No.		Maximum temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Retention time (Hr)	g-value	Spin number ($\times 10^3$ spin/mg)	Average grain diameter (μm)	Thermal conductivity (W/mK)	Strength (MPa)	Relative density (%)	Color
15	Comparative Example	2000	5	2.0022	0.4	12	130	290	99.9	gray
16	Comparative Example	2000	5	2.0009	1.0	10	140	280	99.8	amber
17	Comparative Example	2000	5	1.9971	0.8	11	190	310	99.6	amber
18	Comparative Example	1850	2	2.0032	0.3	3	150	320	99.9	gray
19	Comparative Example	2000	5	1.9982	0.5	12	130	330	99.9	amber
20	Comparative Example	2000	5	1.9983	0.7	9	110	380	99.8	amber
21	Comparative Example	1850	2	2.0022	0.3	2	120	380	99.7	gray
22	Comparative Example	2000	5	1.9971	0.8	8	100	270	99.7	amber
23	Example	2000	5	1.9981	1.1	10	90	310	99.9	amber
24	Example	2000	5	1.9962	2.0	12	90	300	99.6	amber
25	Example	2000	5	1.9965	1.9	10	120	350	99.9	amber
26	Example	2000	5	1.9970	2.2	8	90	320	99.8	amber
27	Example	2000	5	1.9968	2.9	9	80	300	99.7	amber
28	Example	2000	5	1.9962	4.3	11	110	290	99.9	amber
29	Example	2000	5	1.9963	3.5	11	90	350	99.9	amber

TABLE 5

No.		Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Oxygen content in starting powder (wt %)	Amount of metal impurity in starting powder (ppm)	Amount of Y_2O_3 added	Amount of Al_2O_3 added	Amount of metal impurity except Y (ppm)	Y (ppm)	O (wt %)	C (wt %)	Amount of excessive oxygen (wt %)
36	Example	6E+08	1.2	90	0.10	2	80	500	1.73	0.02	1.72
37	Example	9E+08	1.2	90	0.10	2	80	450	1.73	0.02	1.72
38	Example	9E+08	1.2	90	0.10	1	90	600	1.30	0.02	1.28
39	Example	7E+08	1.2	90	0.10	0.5	80	600	1.00	0.03	0.98
40	Example	4E+07	1.2	90	0.10	0	90	460	0.77	0.02	0.76
41	Example	6E+08	1.2	90	0.10	0	90	450	0.75	0.02	0.74

TABLE 5-continued

No.		Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Oxygen content in starting powder (wt %)	Amount of metal impurity in starting powder (ppm)	Amount of Y_2O_3 added	Amount of Al_2O_3 added	Amount of metal impurity except Y (ppm)	Y (ppm)	O (wt %)	C (wt %)	Amount of excessive oxygen (wt %)
42	Example	7E+08	1.2	90	0.10	0	90	520	0.86	0.03	0.84
43	Example	8E+08	1.2	90	0.10	0	80	400	0.80	0.01	0.79
44	Example	5E+09	1.2	90	0.10	0	90	350	0.80	0.05	0.79
46	Comparative Example	4E+14	1.2	90	0.10	0	90	70	0.95	0.01	0.95

TABLE 6

No.		Maximum temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Retention time (Hr)	g-value	Spin number ($\times 10^3$ spin/mg)	Average grain diameter (μm)	Thermal conductivity (W/mK)	Strength (MPa)	Relative density (%)	Color
36	Example	2000	5	1.9970	1.9	11	80	280	99.6	amber
37	Example	1900	5	1.9971	1.9	10	70	320	99.7	amber
38	Example	2000	5	1.9969	2.2	9	80	310	99.8	amber
39	Example	2000	5	1.9975	2.2	8	90	250	99.8	amber
40	Example	1950	5	1.9972	2.7	9	90	330	99.8	amber
41	Example	1900	5	1.9972	2.7	8	90	330	99.8	amber
42	Example	1850	5	1.9975	2.4	7	100	310	99.9	amber
43	Example	1800	5	1.9978	2.1	5	100	350	99.9	amber
44	Example	1780	5	1.9971	1.9	3	90	290	99.5	amber
46	Comparative Example	1700	5	2.0023	0.5	2	80	260	98.5	gray

In Tables 1 and 2, the amount of the metal impurities except yttrium in the sintered body was variously changed. A relationship between an amount of metal impurities except yttrium and a volume resistivity is shown in FIG. 2. As is seen from the result, when the amount of metal impurities is not more than 500 ppm, the volume resistivity is extremely decreased.

In Tables 3 and 4, the amount of the added Y_2O_3 was variously changed. A relationship between an amount of added Y_2O_3 and a volume resistivity of the sintered body is shown in FIG. 3. When the amount of the added Y_2O_3 is not more than 0.5% by weight, the volume resistivity is extremely decreased, and it is further noticeably decreased when the yttria is not more than 0.1% by weight. In a region below this value, no noticeable particular change was observed.

FIG. 4 is a graph showing a relationship between an excessive oxygen and a volume resistivity. As is seen from this graph, if the excessive oxygen, i.e., an amount of oxygen existing in aluminum nitride crystal grains, becomes less than 0.5% by weight, the volume resistivity is extremely increased. When the excessive oxygen is within the range from 0.5% to 2.0%, by weight, a sintered body having a high volume resistivity (not less than $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$) and that having a volume resistivity of not more than $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ will co-exist. Its reason is assumable to be that even if oxygen forms solid-solution in aluminum nitride grains, the resistance is not decreased when the grain diameter is small.

FIG. 5 is a graph showing a relationship between a g-value obtained from an ESR spectrum and a volume resistivity. As is seen from this graph, when the g-value exceeds 2.000, the volume resistivity is extremely increased. On the other hand, when the g-value is not more than 2.000, a sintered body having a high volume resistivity (not less than $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$) and that having a volume resistivity of not more than $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ co-exist.

FIG. 6 is a graph showing a relationship between a spin amount per unit mg of aluminum obtained from an ESR

spectrum and a volume resistivity. As is seen from this result, when the spin amount was not less than 1×10^{13} spins/mg, the volume resistivity was extremely decreased.

In Tables 3 and 4, the amounts of oxygen and metal impurities in the starting material were optimized, and the amount of yttrium was changed. As is seen from the result, in order to further decrease the volume resistivity, the content of the yttrium in a sintered body is preferred to be not more than 1000 ppm, more preferably not less than 300 ppm.

In Tables 5 and 6, the amounts of the oxygen and metal impurities in the starting material were optimized, and the maximum temperature was changed. When the maximum temperature was low, grain growth was not enough and, therefore, the volume resistivity did not reach a level of $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$.

FIG. 7 is a scanning electron photomicrograph showing a crystal structure of the sintered body No. 11. FIG. 8 is a transition electron photomicrograph showing an enlargement of the vicinity of a triple point of this sintered body. FIG. 9 is a transition electron photomicrograph showing an enlargement of a grain boundary of adjacent crystal grains. Though no intergranular phase is observed in the boundaries of adjacent crystal grains, an aluminum oxide phase has been formed at the triple point.

FIG. 10 is a graph showing a result of an analysis by EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) of a grain boundary of adjacent crystal grains with respect to the sintered body No. 11 of an embodiment of the present invention, and it shows that the yttrium exists in a trace amount. However, the peak of "C" is attributed to the contamination of the sample. FIG. 11 is a graph showing a result of an analysis by EDS of the inside of a crystal grain with respect to the same sample. No peak of yttrium is observed and it shows existence of a peak of oxygen.

FIGS. 12 and 13 are graphs respectively showing results of analyses by EDS of the inside of a crystal grain with respect to the sintered body No. 16 in a comparative

example. No peaks of oxygen and yttrium are observed. FIG. 14 is a graph showing a result of an analysis by EDS of a grain boundary in the interface of crystal grains with respect to the same sintered body as the above. A conspicuous peak of yttrium is observed. This intergranular phase containing a large amount of yttrium contributes to increase the resistance between adjacent crystal grains.

FIG. 15 is a graph showing a result of an analysis by EDS of a triple point with respect to the sintered body No. 16 in a comparative example. A further conspicuous peak of yttrium is observed.

FIG. 16 is a graph showing an X-ray diffraction peak with respect to the sintered body No. 11 in an embodiment of the present invention. As is seen from this graph, there is no peak corresponding to crystals of an yttrium compound. Therefore, yttrium does not constitute a crystalline phase at the boundary of crystal grains.

FIG. 17 is a TEM photograph in a high magnification showing a crystal tissue near the grain boundary of adjacent crystal grains with respect to the sintered body No. 11 of an embodiment of the present invention. The crystal grains are present on the right and left hand sides, respectively, in this photograph, and an interface exists between crystal grains in the right and left directions. Inside of each crystal grain, constituent atoms of a crystal lattice form a perfect orderly crystal lattice. It has been found that though the crystal lattice is slightly disordered in the vicinity of the grain boundary of the crystal grains, the width of the portion where the crystal lattice is disordered is extremely narrow as about several numbers of atoms, that is, no more than 1 nm.

FIG. 18 is a TEM photograph in a high magnification showing a crystal tissue near the grain boundary of adjacent crystal grains with respect to the sintered body No. 16 of a comparative example. A disorder of crystal lattice is recognized in the vicinity of the grain boundary between the right and left grains. Its width is about 1-3 nm. From the result of a restricted view field electron diffraction, crystalline precipitates were detected at the grain boundary. This disordering of the crystal lattice is assumed to be caused by fine precipitates deposited in grain boundaries.

FIGS. 19 and 20 are transition electron photomicrographs with respect to the sintered body No. 16 in a comparative example. At the triple points and grain boundaries, black precipitates (0.2 μm) were observed. As a result of observation of the precipitates by EDS, $\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ was detected. Besides, these precipitates were crystalline.

The features of the microstructure of the sintered bodies according to the present invention will be further explained referring to the schematic view of FIG. 21. In the sintered body according to the present invention, at each grain boundary 2 between crystal grains 1A and 1B, 1B and 1C, and 1C and 1A, adjacent to one another, no intergranular phase is present, which should be usually present between crystal grains, and substantially the crystal lattice is not disordered at the grain boundary 2 between adjacent crystal

grains. And it is assumable that yttrium atoms are included in a disordered portion of the crystal lattice. This assumption is in conformity with the fact that a crystalline phase of an yttrium compound is totally not detected by an X-ray diffraction method.

Inside of each crystal grain, 1A, 1B or 1C, oxygen forms solid-solution as aforementioned. Additionally, it has been found that yttrium is not detected at triple points as well. However, even at triple points, yttrium is present on the surface of the crystal grains.

In the sintered body of comparative examples, as shown in FIG. 22a, the interface 6 between adjacent crystal grains 5A and 5B had an irregularly intermingled shape and was intricately bent. The width t of this intergranular phase was about 1-3 nm. In contrast thereto, in the sintered body according to the present invention, as shown in FIG. 22b, the interface 2 between crystal grains 1A and 1B extended substantially straight, and the width was not more than 1 nm. Further, the deviation of the position of the grain boundary was on a level of several aluminum atoms.

Then, aluminum nitride sintered bodies of experimental run No. 51-63 shown in Tables 7 and 8 were produced. As the starting powder, aluminum nitride powder obtained by a reductive nitriding method was used. Amounts of oxygen and metal impurities in this starting powder are shown in Table 7. Yttrium nitrate was dissolved in isopropyl alcohol to provide an additive solution. This additive solution was admixed with the aluminum nitride starting powder by using a pot mill. The amounts of the added yttrium as Y_2O_3 are shown in Table 7.

By axial press molding this starting powder at a pressure of 100 kgf/cm², a disc-type shaped body with a diameter of 200 mm was manufactured. This disc-type shaped body was received in a hot press mold, and sealed hermetically. The temperature was increased at a temperature increasing rate of 300° C./hour. In this case, the pressure was reduced at the temperature range from room temperature to 1000° C. Concurrently with the temperature increase, the pressure was raised. The maximum temperature was changed as shown in Table 8, each maximum temperature was retained for the retention time shown in Table 8.

With respect to each of the thus obtained sintered bodies, the total amount of metal impurities except yttrium was determined and shown in Table 7. Further, the content of yttrium (Y), a total oxygen content (O), a total carbon content (C), and excessive oxygen (the difference between the total oxygen content and the oxygen content in yttria) in the sintered bodies were shown in Table 7. Besides, the g-value, spin number, average particle diameter, thermal conductivity, strength, relative density and color were measured as aforementioned with respect to each sintered body. The results are shown in Table 8.

Further, the volume resistivity of each sintered body was determined as mentioned above. Also, the oxygen concentration in each aluminum nitride crystal grain constituting each sintered body was measured. These results of measurement are shown in Table 7.

TABLE 7

No.		Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Oxygen content in starting powder (wt %)	Amount of metal impurity in starting powder (ppm)	Amount of Y_2O_3 added	Amount of metal impurity except Y (ppm)	Y (ppm)	O (wt %)	C (wt %)	Amount of excessive oxygen (wt %)	Amount of oxygen in crystal grain by EPMA (wt %)
51	Comparative Example	4.2E+14	1.2	90	5	90	36900	1.98	0.03	0.98	0.35
52	Comparative Example	8.2E+12	1.2	90	5	90	1100	0.25	0.02	0.22	0.21
53	Example	4.8E+11	1.2	90	0.03	80	210	0.69	0.03	0.68	0.65

TABLE 7-continued

No.		Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Oxygen content in starting powder (wt %)	Amount of metal impurity in starting powder (ppm)	Amount of Y_2O_3 added	Amount of metal impurity except Y (ppm)	Y (ppm)	O (wt %)	C (wt %)	Amount of excessive oxygen (wt %)	Amount of oxygen in crystal grain by EPMA (wt %)
54	Example	6.8E+7	1.2	90	0.05	70	350	0.8	0.03	0.79	0.78
55	Example	5.0E+11	1.2	90	0.1	90	770	0.68	0.03	0.66	0.52
56	Example	1.7E+11	1.2	90	0.1	80	630	0.64	0.03	0.62	0.57
57	Example	2.8E+10	1.2	90	0.1	80	610	0.65	0.03	0.63	0.61
58	Example	3.3E+9	1.2	90	0.1	70	510	0.62	0.03	0.61	0.61
59	Example	4.1E+9	1.2	90	0.1	70	450	0.63	0.03	0.62	0.61
60	Example	8.0E+10	1.2	90	0.3	80	1900	0.68	0.03	0.63	0.61
61	Example	3.0E+10	1.2	90	0.3	80	650	0.59	0.03	0.57	0.55
62	Example	7.0E+10	1.2	90	0.5	70	2000	1.31	0.03	1.26	0.59
63	Example	3.0E+9	1.2	90	0.5	80	880	1.19	0.03	1.17	0.61

TABLE 8

No.		Maximum temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Retention time (Hr)	g-value	Spin number ($\times 10^3$ spin/mg)	Average grain diameter (μm)	Thermal conductivity (W/mK)	Strength (MPa)	Relative density (%)	Color
51	Comparative Example	1750	5	2.001	0.1	1	150	260	98.8	black
52	Comparative Example	1950	5	2.0008	0.6	10	190	300	98.5	amber
53	Example	1850	5	1.9976	1.9	4	80	350	99.3	amber
54	Example	2000	5	1.9976	2.4	6	90	320	99.9	amber
55	Example	1800	5	1.9977	1.8	4	80	400	99.6	amber
56	Example	1850	5	1.9976	1.9	6	90	350	99.7	amber
57	Example	1900	5	1.9977	2	7	90	340	99.7	amber
58	Example	2000	5	1.9977	2.2	11	90	300	99.9	amber
59	Example	1900	10	1.9975	2.3	11	90	310	99.8	amber
60	Example	1900	5	1.9975	2.3	7	90	310	99.7	amber
61	Example	2000	5	1.9977	2.4	9	100	290	99.8	amber
62	Example	1900	5	1.9976	2.3	8	100	320	99.8	amber
63	Example	2000	5	1.9976	2.5	10	100	300	99.9	amber

In each sintered body of Comparative Examples 51 and 52, the amount of yttria added to the starting powder was 5% by weight, and in the sintered body it remained in an amount of about 3.7% or 0.1%, by weight. The oxygen content in the crystal particle was determined with an electron probe X-ray microanalyzer, and it was found to be 0.35% or 0.21%, by weight. Namely, since in experimental run No. 52 the hot press temperature was relatively higher, discharge of yttria proceeded on the sintering stage, and discharge of the oxygen from inside of the crystal particle also proceeded.

Furthermore, the volume resistivity of the sintered body is in the order of $10^{14} \Omega\text{-cm}$ in Comparative Example 51, and in the order of $10^{12} \Omega\text{-cm}$ in Comparative Example 52. Thus, the volume resistivity is lower in Comparative Example 52. This is considered that grain growth proceeded with discharging yttria, more in Comparative Example 52.

In contrast, in Examples 53-63, the amount of the oxygen in crystal grains determined by an electron probe X-ray microanalyzer is not less than 0.5% by weight, and the amount of the "excessive oxygen" is also not less than 0.5% by weight. Additionally, it has been found that most of the "excessive oxygen" is distributed within the crystal grains, except Examples 62 and 63.

Further in Examples 53-63, the yttria content in the sintered body is not more than 0.2% by weight, the g-value is not more than 2.000, the spin amount is not less than 1.0×10^{13} spins/mg, the average grain diameter is not less than $4 \mu\text{m}$ and the relative density is not less than 99%. In these sintered bodies, a volume resistivity of not more than $10^{12} \Omega\text{-cm}$ has been obtained.

Then, the present inventors measured a spectrum by cathode luminescence with respect to each of the sintered bodies, experimental run numbers of which are shown in the aforementioned Tables 1-8. As the result, it has been found that an extreme decrease of the volume resistivity is recognized as mentioned above, in the sintered bodies that exhibit an intense main peak at 350-370 nm.

Such a peak within the wavelength range of 350-370 nm was confirmed in Examples 5-14, 23-29, 36-44 and 53-63. For brevity's sake, specifically with respect to the sintered bodies of Example 54 and Comparative Example 52 as a typical example, a concrete method for measuring spectra or the like, and detailed data will be exhibited hereinafter.

The surface of the sintered body of Example 54 was mirror-polished with diamond paste, then the spectrum was observed according to the cathode luminescence method. The result is shown in FIG. 23. In FIG. 23, the axis of ordinate shows an intensity of luminescence and the axis of abscissa shows a wavelength of luminescence. A strong peak has appeared in the wavelength range of 350-370 nm, and a weak peak has appeared in the wavelength range of 650-750 nm.

On the other hand, the surface of the sintered body of Comparative Example 52 was mirror-polished with diamond paste, then the spectrum was observed according to the cathode luminescence method. The result is shown in FIG. 24. As the result, weak peaks at about 340 nm, 500 nm and 600 nm are observed, respectively.

In FIG. 25 is shown comparison of Example 54 with Comparative Example 52 with respect to spectra obtained

according to the cathode luminescence method. As is seen from the above, the luminescence intensity of the main peak in 350-370 nm that is characteristically shown in the sintered body according to the present invention is very high, as compared with each peak of the sintered body of Comparative Example.

Furthermore, with respect to the sintered body of Comparative Example 52, the distributions of oxygen concentration and yttrium atoms were measured by means of an electron probe X-ray microanalyzer (EPMA). As the result, in the case of sintered body of Comparative Example 52, the oxygen concentration was relatively low. Moreover, the portion wherein relatively much oxygen was present in the sintered body almost overlapped the portion wherein yttria was present. This overlapped portion substantially agreed with the position of the grain boundary shown by the scanning electron photomicrograph.

Further, with respect to the sintered body of Example 54, cathode luminescence two-dimensional mapping was conducted at a wavelength of 360 nm. The result is shown in FIG. 26. Besides, in FIG. 27 is shown a relationship between shades in the two-dimensional mapping shown in FIG. 26 and a luminescence intensity. Additionally, FIG. 28 is a scanning electron photomicrograph of a ceramic tissue with the same view field as FIG. 26.

In the result of the two-dimensional mapping shown in FIG. 26, a contrast of shades is observed. From a comparison of the two-dimensional mapping with the photograph of FIG. 28, it has been found that the shape of each particle shown in FIG. 28 completely laps over the shape of the dark portion or light portion shown in FIG. 26.

Therefore, the shades in the two-dimensional mapping is considered to depend on the crystalline orientation of each crystal grain. Namely, in the case where a crystal grain has a crystalline orientation perpendicular to electron radiation, the luminescence intensity according to the cathode luminescence method is increased. Thus, the difference in crystalline orientation of each crystal grain shown in FIG. 28 may be a direct cause of variation of the shades shown in FIG. 26. Besides, in FIG. 26, a portion corresponding to the grain boundary is always dark and not luminous. From the above result of measurement, it has been found that a very strong luminescence at wavelength 360 nm is emitted from the inside of crystal grains.

Metals can be embedded in the aluminum nitride sintered body according to the present invention. Articles embedded with an electrode can be used preferably particularly in an environment where impurities are abominated. Examples of such applications include: ceramic electrostatic chucks; ceramic heaters; and high frequency electrode apparatuses. The use for electrostatic chucks is particularly suitable.

If the metal embedded articles according to the invention are used as an electrostatic chuck, for example, for attracting semiconductor wafers, since a dielectric layer can be made to have a volume resistivity of not more than $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature, it may be possible to extremely improve attracting characteristics of the electrostatic chuck in the temperature range of around room temperature or below -60°C . In this case, even if the thickness of the dielectric layer is made to be not less than 500 μm , when voltage is applied, electric charge is transferred from the electrode onto the surface of the insulative dielectric layer, so that a sufficient attracting force can be obtained. Immediately after turning off the voltage, the electric charge is lost quickly. Therefore, the response for chucking or releasing wafer is also good. It has become possible thereby to attract and hold stably a large-sized semiconductor wafer of not less

than 8 inches in the extremely wide temperature range from a low temperature region of particularly about -60°C . to a high temperature region of not less than 300°C .

Such a metal member to be embedded in the aluminum nitride sintered body is preferred to be a plate-type metal bulk material. In this case, when the metal embedded article is an electrostatic chuck, the metal member is a plate-type electrode made from the metal bulk material. The term "plate-type metal bulk material" should be understood to mean a monolithic plate-type material formed of metal, for example, as shown in FIG. 30, other than a spiral or zigzag shaped wire or plate.

The metal member, since it is fired together with aluminum nitride powder, is preferred to be formed of a high melting metal. Examples of such a high melting metal include: tantalum; tungsten; molybdenum; platinum; rhodium; hafnium; and alloys thereof. From the viewpoint of preventing semiconductors from contamination, tantalum, tungsten, molybdenum, platinum and alloys thereof are more preferred. Examples of objects to be treated with electrostatic chucks include an aluminum wafer and the like, in addition to the semiconductor wafer.

Examples of such a plate-type bulk material include the followings:

- (1) Plate-type bulk materials formed into a thin plate.
- (2) Bulk materials formed into a plate-type electrode having a number of small spaces therein. This includes bulk materials and meshed bulk materials consisting of a plate-type body having a number of small holes therein. As a plate-type body having a number of small holes therein, a punching metal can be exemplified. However, when the bulk material is a punching metal comprising a high melting metal, since the high melting metal has a high hardness, it is difficult to perforate by punching a number of small holes in a plate consisting of the high melting metal and, therefore, a machining cost will become extremely high. In this respect, in the case where the bulk material is a metal net, a wire material consisting of a high melting metal is readily available so that the metal net can be manufactured by knitting this wire material.

The shape of the mesh and the wire diameter of such a metal net are not specifically limited. However, 150 meshes with wire of 0.03 mm diameter to 6 meshes with wire of 0.5 mm diameter could be employed without problems. Further, the cross sectional shape of the wire material constructing the metal net may be various rolled shapes such as circular, ellipse, rectangular and the like. Here, one mesh is meant by one wire per an inch.

When the present invention is applied to an electrostatic chuck, the electrodes of the electrostatic chuck can be connected with a high frequency power source to supply the electrodes with a high frequency voltage together with a DC voltage, whereby this electrode also can be used as an electrode for generating plasma. In this case, when, for example, the electrodes are made of tungsten and the frequency is 13.56 MHz, the thickness of the electrode is preferred to be not less than 430 μm . However, since it is difficult to form an electrode having such a thickness by means of a screen printing method, the electrode is formed of a metal bulk body. Further, a dielectric layer having a thickness ranging 0.5-5.0 mm, since a self-exotherm due to dielectric loss is not so high, can be used as a high frequency electrode with no problem.

FIG. 29 is a cross sectional view schematically showing an embodiment of the electrostatic chuck. FIG. 30a is a perspective view showing the electrostatic chuck shown in

FIG. 29, with a part cut away. FIG. 30b is a perspective view showing an electrode 13 formed of a metal net.

A ring shaped flange 11c is provided on a circumferential side surface 11d of a substantially disc shaped substrate 11. An electrode 19 formed of a metal net 13 is embedded in the substrate 11. A dielectric layer 14 having a predetermined thickness is formed on the surface 11a for loading a semiconductor wafer 16. A terminal 20 is embedded in a supporting portion 18 of the substrate. One end surface of the terminal 20 is exposed at the rear surface 11b of the substrate 11. Through-holes 12 for inserting a pin for elevating and lowering the semiconductor wafer 16 are formed at predetermined positions of the substrate 11.

A DC power source 17 is connected via an electric wire 5A to the terminal 20, and a negative electrode of the DC power source 17 is connected via an electric wire 5B to the semiconductor wafer 16. In these embodiments, the electrode 19 is formed of a metal net 13 as shown in FIGS. 30a and 30b. The metal net 13 comprises a circular rim wire 13a and wires 13b arranged crosswise within the rim wire 13a, thus forming meshes 24 in the net.

In the substrate 11, a resistance heating element 21 is embedded between the electrode 19 and the back surface 11b. Both the end portions of the resistance heating element 21 are connected to the terminals 22, respectively, and the terminals 22 are connected to the external terminals 23, respectively. This resistance heating element is for heating the semiconductor wafer during chucking the wafer and not always necessary.

Further, the aluminum nitride sintered body according to the invention can be used as a substrate for semiconductor manufacturing apparatuses, such as susceptors for holding a semiconductor wafer, dummy wafers, shadow rings, tubes for generating a high frequency plasma, domes for generating a high frequency plasma, high frequency transmitting windows, lift pins for supporting a semiconductor wafer, shower plates and the like.

As an electronic functional materials to which the aluminum nitride sintered body according to the present invention is applicable, a heating source for induced heating (a heating material) can be exemplified. Namely, the sintered body according to the invention, since it has a high purity as well as a high corrosive resistance against plasma, can be utilized as a heating source for induced heating to be used in a plasma atmosphere.

The present inventors manufactured an electrostatic chuck as shown in FIG. 29. As a starting powder, an aluminum nitride powder obtained by a reductive nitriding method was employed. The amount of the oxygen was 1.2% by weight and the amount of the metal impurities was 90 ppm in the starting powder. An additive solution was prepared by dissolving yttrium nitrate in isopropyl alcohol, and this additive solution was admixed with the aluminum nitride starting powder by using a pot mill. The proportion of the mixed yttria as Y_2O_3 was 0.05% by weight.

As the electrode 19, a metal net 13 made of molybdenum was used. The metal net 13 was knitted with a molybdenum wire having a diameter of 0.5 mm, at a density of 15 ends per 1 inch. The metal net 13 was embedded in the aforementioned starting powder, a pressure of 100 kgf/cm² was applied in a perpendicular direction of to the metal net 13 and axial press molding was conducted to provide a disc-type shaped body having a diameter of 200 mm. This disc-type shaped body was received in a hot press mold and sealed hermetically. The temperature was increased at a temperature increasing rate of 300° C./hour. In this case, the pressure was reduced in the range of from room temperature

to 1000° C. Concurrently with the temperature increase up above this temperature range, the pressure was raised. The maximum temperature set at 2000° C. was held for 5 hours.

With respect to the thus obtained sintered body, measurement was conducted according to the methods mentioned above. The total amount of the metal impurities except yttrium was 90 ppm, the yttrium (Y) was 320 ppm, the total oxygen (O) was 0.90% by weight, the total carbon (C) was 0.03% by weight, and an excessive oxygen (O) was 0.89% by weight. Additionally, this sintered body had a g-value of ESR spectrum of 1.9977, a peak ratio (Al/Mn) of 3.50, a spin number of 2.9×10^{13} spins/mg, an average grain diameter of 11 μ m, a thermal conductivity of 60, a strength of 320 MPa, and a relative density of 99.9%.

Further, the spectrum was measured by means of a cathode luminescence method, and the same main peak as that of FIG. 23 was observed in the wavelength range of 350–370 nm. The mount of the oxygen in crystal grains determined by an electron probe X-ray microanalyzer was 0.79% by weight.

The surface of the dielectric layer of the obtained sintered body was machined, to make the thickness of the dielectric layer 14 to be 1 mm. Through-holes 12 were perforated from the back surface side 11b of the sintered body with a machining center. Further, a terminal 20 was connected to electrodes 19. However, the resistance heating element was not embedded. The electrostatic chuck had a dimension of 200 mm diameter and 12 mm thickness. The attracting force of this electrostatic chuck was determined. The attracting force that was measured at an interval of 100° C. from room temperature to 300° C. was 60–100 g/cm² at any temperatures. Besides, the volume resistivity at room temperature of the dielectric layer was $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$.

As mentioned above, according to the present invention, a novel aluminum nitride sintered body with a high purity and a low volume resistivity can be provided. Moreover, there is the provision of a novel electronic functional material comprising such an aluminum nitride sintered body, which has a volume resistivity on a semiconductor level, and an electrostatic chuck using such an aluminum nitride sintered body.

What is claimed is:

1. An aluminum nitride sintered body comprising at least one rare earth element in a total amount (as oxide thereof) of between 150 ppm and 0.5%, by weight, at least one metal impurity except rare earth elements in a total amount of not more than 900 ppm, carbon in a total amount of not more than 0.05% by weight, and oxygen in an amount such that the difference between the total oxygen content in the aluminum nitride sintered body and the oxygen content in one or more oxides converted from said rare earth element is between 0.5% and 2.0% , by weight, in which the aluminum nitride sintered body has a relative density of not less than 98.5%, exhibiting only peaks based on AlN single phase detected by an X-ray diffraction method, and exhibiting a main peak in a wavelength range between 350 nm and 370 nm in a spectrum obtained by a cathode luminescence method, and a volume resistivity at room temperature of between 1.0×10^6 and $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$.

2. The aluminum nitride sintered body according to claim 1, further comprising constituent aluminum nitride crystal grains having an average grain diameter of not less than 3.0 μ m.

3. The aluminum nitride sintered body according to claim 2, wherein said constituent aluminum nitride crystal grains have an average grain diameter between 5 μ m and 20 μ m.

4. The aluminum nitride sintered body according to claim 1, wherein the amount of said rare earth element is not more than 0.1% by weight.

5. The aluminum nitride sintered body according to claim 1, wherein the amount of said metal impurity is not more than 500 ppm.

6. The aluminum nitride sintered body according to claim 1, wherein said main peak is generated from inside of said constituent aluminum nitride crystal grains.

7. The aluminum nitride sintered body according to claim 1, wherein said volume resistivity at room temperature is not more than $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$.

8. The aluminum nitride sintered body according to claim 2, wherein said oxygen concentration in said constituent aluminum nitride crystal grains is measured by an electron probe X-ray microanalyzer.

9. The aluminum nitride sintered body according to claim 2, wherein said rare earth element is not substantially present inside the aluminum nitride crystal grains, but is present at a grain boundary of adjacent two aluminum nitride crystal grains.

10. The aluminum nitride sintered body according to claim 9, wherein said rare earth element does not form a crystalline phase at said grain boundary.

11. The aluminum nitride sintered body according to claim 9, wherein a crystal lattice constituting each aluminum nitride crystal grain comprises a disordered portion having a width of not more than 1 nm at said grain boundary.

12. The aluminum nitride sintered body according to claim 9, wherein the rare earth element is not substantially present in a crystalline phase at a triple point of the alumi-

num nitride sintered body, but present on a surface or near the surface of each crystal grain facing said triple point.

13. The aluminum nitride sintered body according to claim 1, wherein unpaired electron of aluminum in a spectrum obtained by an electron spin resonance method has a g-value of not more than 2.000.

14. The aluminum nitride sintered body according to claim 13, wherein an amount of spin per unit mg of aluminum obtained from a spectrum by an electron spin resonance method is not less than 1×10^{13} spins/mg.

15. An article comprising the aluminum nitride sintered body according to claim 1, which is in a bulk form.

16. An article comprising the aluminum nitride sintered body according to claim 15 and a metal member embedded therein.

17. An electronic functional material comprising the aluminum nitride sintered body according to claim 1.

18. An electrostatic chuck having an attracting surface for attracting and holding a semiconductor, which comprises a substrate comprising the aluminum nitride sintered body according to claim 15, a plate-shaped electrode embedded in said substrate and a power source for supplying said plate-shaped electrode with a DC power.

19. The aluminum nitride sintered body according to claim 1, wherein said body has a thermal conductivity in the range of 60-120 W/mK.

* * * * *

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-315867

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int. Cl.:

C04B 35/581

H01L 21/68

識別記号

F I

C04B 35/58

H01L 21/68

104

B

R

審査請求 未請求 請求項の数33 F D (全29頁)

(21) 出願番号 特願平9-72799

(22) 出願日 平成9年(1997)3月11日

(31) 優先権主張番号 特願平8-99557

(32) 優先日 平8(1996)3月29日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 勝田 祐司

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 森 行正

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 別所 裕樹

アメリカ合衆国 カリフォルニア州サンノ

ゼ市フォレストグレン通り 5145番地

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外9名)

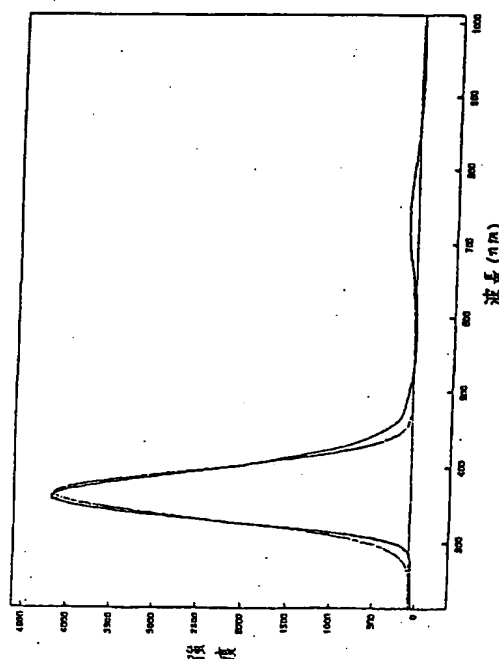
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化アルミニウム焼結体、金属埋設品、電子機能材料および静電チャック

(57) 【要約】

【課題】高純度であって、かつ低い体積抵抗率を有する、新規な窒化アルミニウム焼結体を提供すること

【解決手段】窒化アルミニウム結晶粒子中の希土類元素の含有量(酸化物への換算値)が150ppm以上、0.5重量%以下であり、希土類元素を除く金属不純物量が900ppm以下であり、カソードルミネッセンスによるスペクトルにおいて、350nm~370nmの波長領域に主要ピークを有している。体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。好ましくは、窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径が3.0 μm 以上であり、希土類元素の含有量が0.1重量%以下であり、金属不純物量が500ppm以下であり、またX線マイクロアナライザーによる各窒化アルミニウム結晶粒子の酸素濃度が0.5重量%以上である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】希土類元素の含有量（酸化物への換算値）が150ppm以上、0.5重量%以下であり、希土類元素を除く金属不純物量が900ppm以下であり、カソードルミネッセンスによるスペクトルにおいて、350nm～370nmの波長領域に主要ピークを有していることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項2】前記窒化アルミニウム焼結体を構成する窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径が3.0μm以上であることを特徴とする、請求項1記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項3】前記窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径が5μm以上、20μm以下であることを特徴とする、請求項2記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項4】希土類元素の含有量が0.1重量%以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項5】前記金属不純物量が500ppm以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項6】前記カソードルミネッセンスによるスペクトルにおいて、前記主要ピークが前記窒化アルミニウム焼結体を構成する前記窒化アルミニウム結晶粒子内から発生していることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項7】前記窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率が $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項8】前記窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率が $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、請求項7記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項9】前記窒化アルミニウム焼結体の相対密度が98.5%以上であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項10】前記窒化アルミニウム焼結体中の全酸素量と、前記希土類元素を酸化物換算した場合の含有酸素量との差が0.5重量%以上、2.0重量%以下であることを特徴とする、請求項1～9のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項11】X線マイクロアナライザーによって測定した前記窒化アルミニウム結晶粒子中の酸素濃度が0.50重量%以上、2.00重量%以下であることを特徴とする、請求項1または10記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項12】前記希土類元素が前記窒化アルミニウム結晶粒子中に実質的に存在せず、隣接する二つの前記窒化アルミニウム結晶粒子の界面に存在していることを特徴とする、請求項10または11記載の窒化アルミニウム

焼結体。

【請求項13】前記希土類元素が、隣接する二つの前記窒化アルミニウム結晶粒子の界面で結晶相を形成していないことを特徴とする、請求項12記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項14】隣接する二つの前記窒化アルミニウム結晶粒子の粒界において、各窒化アルミニウム結晶粒子を構成する結晶格子が乱れている部分の幅が1nm以下であることを特徴とする、請求項12記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項15】前記窒化アルミニウム焼結体中の三重点の結晶相に、希土類元素が実質的に含有されておらず、前記三重点に面する各結晶粒子の表面または表面近傍に希土類元素が存在していることを特徴とする、請求項12～14のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項16】電子スピン共鳴法によるスペクトルのアルミニウムの不対電子のg値が2.000以下であることを特徴とする、請求項1または12記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項17】電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位mg当たりのスピン数が $1 \times 10^{13} \text{ spin/mg}$ 以上であることを特徴とする、請求項1、12または16記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項18】バルク状の焼結体であることを特徴とする、請求項1～17のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項19】請求項18記載の窒化アルミニウム焼結体と、この窒化アルミニウム焼結体中に埋設されている金属部材とを備えていることを特徴とする、金属埋設品。

【請求項20】請求項1～18のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体からなる電子機能材料。

【請求項21】半導体を吸着し、保持するための吸着面を備えた静電チャックであって、請求項18記載の窒化アルミニウム焼結体からなる基体と、この基体中に埋設された面状の電極と、この面状の電極に対して直流電力を供給するための電源とを備えていることを特徴とする、静電チャック。

【請求項22】希土類元素の含有量（酸化物への換算値）が150ppm以上、0.5重量%以下であり、希土類元素を除く金属不純物量が900ppm以下である窒化アルミニウム焼結体であって、X線マイクロアナライザーによって測定した、前記窒化アルミニウム焼結体を構成する窒化アルミニウム結晶粒子中の酸素濃度が0.50重量%以上、2.00重量%以下であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項23】請求項22記載の窒化アルミニウム焼結

体と、この窒化アルミニウム焼結体中に埋設されている金属部材とを備えていることを特徴とする、金属埋設品。

【請求項24】請求項22記載の窒化アルミニウム焼結体からなる電子機能材料。

【請求項25】希土類元素の含有量（酸化物への換算値）が150ppm以上、0.5重量%以下であり、希土類元素を除く金属不純物量が900ppm以下である窒化アルミニウム焼結体であって、この窒化アルミニウム焼結体の電子スピン共鳴法によるスペクトルにおいて、不対電子のg値が2.000以下であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項26】請求項25記載の窒化アルミニウム焼結体と、この窒化アルミニウム焼結体中に埋設されている金属部材とを備えていることを特徴とする、金属埋設品。

【請求項27】請求項25記載の窒化アルミニウム焼結体からなる電子機能材料。

【請求項28】希土類元素の含有量（酸化物への換算値）が150ppm以上、0.5重量%以下であり、希土類元素を除く金属不純物量が900ppm以下である窒化アルミニウム焼結体であって、電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位mg当たりのスピン数が 1×10^{11} spin/mg以上であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項29】請求項28記載の窒化アルミニウム焼結体と、この窒化アルミニウム焼結体中に埋設されている金属部材とを備えていることを特徴とする、金属埋設品。

【請求項30】請求項28記載の窒化アルミニウム焼結体からなる電子機能材料。

【請求項31】希土類元素の含有量（酸化物への換算値）が150ppm以上、0.5重量%以下であり、希土類元素を除く金属不純物量が900ppm以下である窒化アルミニウム焼結体であって、この窒化アルミニウム焼結体を構成する窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径が $3.0 \mu\text{m}$ 以上であり、前記窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率が $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項32】請求項31記載の窒化アルミニウム焼結体と、この窒化アルミニウム焼結体中に埋設されている金属部材とを備えていることを特徴とする、金属埋設品。

【請求項33】請求項31記載の窒化アルミニウム焼結体からなる電子機能材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高純度で低い体積抵抗率を有する新規な窒化アルミニウム焼結体に関するもの

であり、また、この窒化アルミニウム焼結体を利用した金属埋設品、電子機能材料および静電チャックに関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、半導体ウエハーの搬送、露光、CVD、スパッタリング等の成膜プロセス、微細加工、洗浄、エッチング、ダイシング等の工程において、半導体ウエハーを吸着し、保持するために、静電チャックが使用されている。こうした静電チャックの基体として、緻密セラミックスが注目されている。特に半導体製造装置においては、エッチングガスやクリーニングガスとして、 ClF_3 等のハロゲン系腐食性ガスを多用する。また、半導体ウエハーを保持しつつ、急速に加熱し、冷却させるためには、静電チャックの基体が高い熱伝導性を備えていることが望まれる。また、急激な温度変化によって破壊しないような耐熱衝撃性を備えていることが望まれる。緻密な窒化アルミニウムは、前記のようなハロゲン系腐食性ガスに対して高い耐食性を備えている。また、こうした窒化アルミニウムは、高熱伝導性材料として知られており、その体積抵抗率が室温で $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることも知られている。また、耐熱衝撃性も高いことが知られている。従って、半導体製造装置用の静電チャックの基体を窒化アルミニウム焼結体によって形成することが好適であると考えられる。

【0003】一方、半導体製造装置において、半導体ウエハーを保持するサセプターとして静電チャックを使用するためには、静電チャックの吸着力を高める必要がある。このために基体の固有抵抗を減少させる必要がある。例えば、特公平7-19831号公報においては、静電チャックの絶縁性誘電層の抵抗値を減少させて静電チャックの吸着力を向上させるために、体積固有抵抗の高い絶縁性材質に対して導体あるいは半導体を混合することによって、その体積抵抗率を $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に制御している。また、特開平2-22166号公報においては、アルミナを主成分とするセラミックス原料を還元雰囲気下で焼成して静電チャック用の誘電体セラミックスを製造し、この際、原料中に、アルカリ土類金属および遷移金属を、酸化物の重量に換算して、それぞれ、1~6重量%、0.5~6重量%含有させた。この方法においては、例えば、アルミナセラミックス中に TiO_2 を混合することによって誘電率を向上させるのと共に、その体積抵抗率を $10^{11} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ にまで低下させ、これによって高い吸着力を得ようとしている。しかし、こうした方法によると、アルカリ土類金属、遷移金属の腐食によって生じた生成物がパーティクルとなる等の問題が生ずる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、高純度の窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率は $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であるために、半導体製造装置用の静電チャックの基

体として用いるには、体積抵抗率が高い。これによって十分な吸着力を得るためには、 $300\mu\text{m}$ 以下の極めて薄い絶縁性誘電層を形成する必要がある。しかし、このように絶縁性誘電層が薄いと、ハロゲン系腐食性ガスやプラズマに接触したときに、長時間の使用中には、絶縁性誘電層の表面の反応物層のいずれかを起点として、絶縁破壊等が発生する可能性があることが判った。この観点からは、絶縁性誘電層の厚さを $500\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましいことが判明してきた。

【0005】しかし、従来の窒化アルミニウム焼結体製の静電チャックにおいては、このように絶縁性誘電層を厚くすると、静電チャックの吸着力が低下し、特に体積抵抗率が高い低温領域においては、十分な吸着力を得ることが困難であった。特に、ドライエッチングのプロセスを実施するのは、 $-50^{\circ}\text{C}\sim-60^{\circ}\text{C}$ の低温であり、また高密度プラズマCVDプロセスを実施するのは 100°C 前後と比較的に低温であるが、これらの低温プロセスにおいては、所定の吸着力を安定して得ることは困難であった。

【0006】このため、本発明者は、窒化アルミニウム焼結体自体について再検討した。

【0007】例えば、窒化アルミニウムを基体として使用した静電チャックにおいて、特公平7-19831号公報の記載に従って、窒化アルミニウム基体中に低抵抗材料を添加することを検討した。これによって、窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率を $10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下まで減少させることができた。しかし、この静電チャックでは、低抵抗材料である添加金属等が基体の表面から離脱し、半導体汚染の原因となる可能性がある。

【0008】また、イットリア等の希土類元素の酸化物もしくは炭酸塩を、窒化アルミニウム原料中に焼結助剤として添加することによって、窒化アルミニウムの熱伝導率を向上させ、かつその緻密性を向上させることが提案されている(特公昭63-46032号公報)。こうした焼結助剤を使用すれば、常圧焼結法によっても緻密な窒化アルミニウム焼結体を製造できる。しかし、こ

うな窒化アルミニウム焼結体は体積抵抗率が高く、 $10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ のレベルであった。

【0009】本発明の課題は、高純度であって、かつ低い体積抵抗率を有する、新規な窒化アルミニウム焼結体を提供することである。

【0010】また、本発明の課題は、こうした窒化アルミニウム焼結体からなる、半導体レベルの体積抵抗率を有する新規な電子機能材料を提供し、かつこの窒化アルミニウム焼結体を使用した静電チャックを提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係る窒化アルミニウム焼結体は、希土類元素の含有量(酸化物への換算

値)が 150ppm 以上、 0.5 重量%以下であり、希土類元素を除く金属不純物量が 900ppm 以下であり、カソードルミネッセンスによるスペクトルにおいて、 $350\text{nm}\sim370\text{nm}$ の波長領域に主要ピークを有していることを特徴とする。

【0012】また、本発明に係る窒化アルミニウム焼結体は、希土類元素の含有量(酸化物への換算値)が 150ppm 以上、 0.5 重量%以下であり、希土類元素を除く金属不純物量が 900ppm 以下であり、X線マイクロアナライザーによって測定した、窒化アルミニウム焼結体を構成する窒化アルミニウム結晶粒子中の酸素濃度が 0.50 重量%以上、 2.00 重量%以下であることを特徴とする。

【0013】また、本発明に係る窒化アルミニウム焼結体は、希土類元素の含有量(酸化物への換算値)が 150ppm 以上、 0.5 重量%以下であり、希土類元素を除く金属不純物量が 900ppm 以下であり、この窒化アルミニウム焼結体の電子スピン共鳴法によるスペクトルにおいて、不対電子のg値が 2.000 以下であることを特徴とする。

【0014】また、本発明に係る窒化アルミニウム焼結体は、希土類元素の含有量(酸化物への換算値)が 150ppm 以上、 0.5 重量%以下であり、希土類元素を除く金属不純物量が 900ppm 以下である窒化アルミニウム焼結体であり、電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位mg当たりのスピンの数が $1\times 10^{-1}\text{spin/mg}$ 以上であることを特徴とする。

【0015】また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、希土類元素の含有量(酸化物への換算値)が 150ppm 以上、 0.5 重量%以下であり、希土類元素を除く金属不純物量が 900ppm 以下であり、窒化アルミニウム焼結体を構成する窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径が $3.0\mu\text{m}$ 以上であり、前記窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率が $1.0\times 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、 $1.0\times 10^{-11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする。

【0016】また、本発明は、前記の窒化アルミニウム焼結体のいずれかと、この窒化アルミニウム焼結体中に埋設されている金属部材とを備えていることを特徴とする、金属埋設品に係るものである。また、前記の窒化アルミニウム焼結体からなる電子機能材料に係るものである。

【0017】また、本発明は、半導体を吸着し、保持するための吸着面を備えた静電チャックであって、前記の窒化アルミニウム焼結体からなる基体と、この基体中に埋設された面状の電極と、この面状の電極に対して直流電力を供給するための電源とを備えていることを特徴とする、静電チャックに係るものである。

【0018】本発明者は、希土類元素を除く金属不純物

10

20

30

40

50

量が900ppm以下である窒化アルミニウム焼結体を製造するのに際して、この焼結体中の希土類元素の含有量(酸化物への換算値)を0.5重量%以下に調整し、好ましくは窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径が3.0 μ m以上となるように焼結を進行させることによって、驚くべきことに、体積抵抗率が $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である窒化アルミニウム焼結体を得ることに成功した。このような結果が得られた理由は明確ではないが、次のように推定できる。

【0019】基本的な考え方として、窒化アルミニウム焼結体の抵抗は、窒化アルミニウム結晶粒子の抵抗と、粒界の抵抗とを、直列および並列に接続している回路の抵抗値として、算出される。本発明者は、高純度の窒化アルミニウム粒子を使用し、これに少量の希土類元素化合物を添加し、ホットプレス法等の高い圧力を適用する方法によって、焼結体の緻密化を促進した。

【0020】この際、希土類元素の化合物の配合量が0.5重量%よりも大きいと、原料粒子中に存在する酸素が、焼成の過程で粒子の外部へと向かって拡散する。これに対して、本発明では、希土類元素化合物の配合量を少量に調整し、かつ焼結時に高圧を加えることによって、窒化アルミニウム結晶粒子中に酸素が固溶した状態で残留する。この結晶粒子中の酸素は、AlNの窒素原子を置換し、バンドギャップ内にドナー準位を形成し、粒子内の電子伝導性の向上をもたらす。このように、窒化アルミニウム結晶粒子中への酸素の固溶が、各結晶粒子の内部の抵抗を減少させるためには必須である。

【0021】従来、窒化アルミニウム焼結体中にイットリウム等の希土類元素の焼結助剤を添加する際には、酸化物換算値で数重量%添加されている(特公昭63-46032号公報参照)。この添加量を積極的に減少させると、常圧焼結では緻密化が得られにくくなる。しかも、これらの焼結助剤の添加量を増加させることによって、窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率を向上させるという研究が行われてきていた。つまり、窒化アルミニウム焼結体の気孔率を減少させ、熱伝導率を向上させるために、数重量%程度の焼結助剤を添加することが常識であった。

【0022】また、窒化アルミニウムの原料粉末の粒子の内部には酸素が含有されており、焼結の過程で、焼結助剤の作用によって、各粒子の内部に存在していた酸素が粒子外へと拡散する。この酸素の窒化アルミニウム粒子からの排出のプロセスが進行するにつれて、熱伝導率が一層向上すると考えられてきた。

【0023】つまり、酸素原子は、窒化アルミニウム結晶粒子中に焼結後も残留する、一種の不純物と考えられており、焼結体の熱伝導率を向上させるために、粒子内の酸素の残留量を減少させるための研究がなされてきた。別の観点から見ると、窒化アルミニウム焼結体を半

導体領域の体積抵抗率を有する材質として利用するとの

研究は、これまでなされてこなかった。
【0024】これに対して、本発明においては、希土類元素化合物の配合量を調整し、焼結時の圧力を大きくすることによって、加圧焼結後の粒子内に残留する酸素の量を制御し、酸素を、各結晶粒子の内部抵抗を減少させるためのドナーとして残留させている。窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率を、半導体領域まで低下させるために、焼結後の結晶粒子中に残留する酸素をドナーとして使用するという概念は、まったく新しいものである。

【0025】窒化アルミニウム焼結体中の希土類元素の含有量は、酸化物に換算して0.5重量%以下とする必要がある。これが0.5重量%を越えると、焼結過程において結晶粒子内の酸素が粒子の外部に拡散してしまう。このように酸素が排出され、粒子内部が純化されると、酸素の減少によるフォノン散乱の低減によって、熱伝導率は向上するが、各粒子の抵抗も上昇する。また、希土類元素が、各窒化アルミニウム結晶粒子の界面および三重点に残留し、粒界相を形成する。この粒界相によって、隣接する各窒化アルミニウム結晶粒子の界面付近の結晶格子が乱れ、結晶粒子間の密着性が損なわれる。こうした各結晶粒子の界面における乱れによって、これまで焼結体の体積抵抗率の下降が阻害されてきたものと考えられる。本発明の窒化アルミニウム焼結体においては、このような窒化アルミニウム結晶粒子の界面における原子配列の乱れさえもほとんど見られなくなった。

【0026】この観点から、希土類元素の含有量を0.1重量%以下とすることによって、より一層焼結体の体積抵抗率が減少した。

【0027】また、焼結体中の希土類元素の含有量は、150ppm以上とする必要がある。これを300ppm以上とすることによって、体積抵抗率の下降が特に顕著になることを発見した。この観点からは、焼結体中の希土類元素の含有量は、300ppm以上とすることが一層好ましい。

【0028】特に半導体プロセスに使用するためには、このプロセスの不純物と考えられるアルカリ金属、遷移金属は好ましくない。また、希土類を除く金属不純物は、粒内または粒界に存在し、粒内抵抗または粒界抵抗を上昇させる作用があるためと考えられる。

【0029】また、本発明においては高純度の原料を使用する必要がある。具体的には、希土類元素を除く金属不純物量を900ppm以下とする必要があった。これが900ppmを越えると、やはり焼結体の体積抵抗率が上昇する傾向が見られた。この金属は、不純物として混入するものであるから、できる限り少ない方が好ましい。従って、希土類元素を除く金属不純物量を500ppm以下とすることが好ましく、100ppm以下とすることが一層好ましく、0ppmないし検出限界以下である場合を含む。

【0030】また、焼結体中の窒化アルミニウム結晶粒

子の平均粒径は $3.0\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、 $4.0\mu\text{m}$ 以上とすることが更に好ましく、 $5.0\mu\text{m}$ 以上とすることが一層好ましい。

【0031】前記結晶粒子の平均粒径が大きくなると、焼結体中での伝導パスにおける単位長さ当たりの結晶粒子の界面の数が減少する。一般に、結晶粒子中の抵抗よりも結晶粒子の界面における抵抗の方が大きく、例えば焼結温度を上げて粒成長させた場合、体積抵抗率が低下する傾向がある。粒子数に対する界面の数を少なくすることが、焼結体の体積抵抗率を減少させるために重要である。このため、結晶粒子の平均粒径が $3.0\mu\text{m}$ 未満までしか成長していないと、伝導パスにおける結晶粒子の界面の頻度が多いために、焼結体の抵抗が上昇する。

【0032】窒化アルミニウム結晶粒子の平均粒径の上限は特にないが、一般的には $20\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

【0033】また、窒化アルミニウム焼結体の相対密度は、 98.5% 以上とすることが好ましく、これによって焼結体の体積抵抗率が一層低下する。この観点から、焼結体の相対密度を 99.0% 以上とすることが好ましく、 99.6% 以上とすることが、より一層好ましい。

【0034】このように、本発明においては、窒化アルミニウム焼結体を非常に緻密にすることが要請されるが、同時に、希土類元素化合物の配合量を小さくしており、実質的に希土類元素が焼結助剤としては作用しない程度の配合量としている。これと同時に、焼結を促進させる成分として作用可能な他の金属元素の配合量も、前記したように極力少なくする必要がある。こうした条件下では、常圧焼結法によっては、通常 90% 以下の相対密度しか得られない。

【0035】このため、本発明の窒化アルミニウム焼結体を得るためには、ホットプレス法、ホットアイソスタティックプレス法のような加圧焼結法を採用することが必要であり、これによって焼結助剤の必要性なしに窒化アルミニウム焼結体を緻密化させることができる。

【0036】このように、本発明の主要なポイントの一つは、焼成時に機械的圧力をも加えていることである。例えば、ホットプレス法は、従来の概念では、焼結体の緻密化を促進するための機械的圧力を加える方法として、把握されてきた。

【0037】しかし、本発明においては、単に窒化アルミニウム焼結体の緻密化を促進するというだけではない。即ち、焼成時の高温状態において、機械的圧力によって、窒化アルミニウム結晶粒子の電子状態ないしは粒界の電子状態が、窒化アルミニウム粒子の表面に焼成前から存在する少量の希土類元素とあいまって、常圧焼結では得られない干渉を受けている可能性がある。こうした干渉によって、隣接する結晶粒子の界面におけるアルミニウム原子および窒素原子の配列が制御され、界面における抵抗が減少しているものと考えられる。これによ

って、粒界の抵抗が下がっている可能性が高く、粒子内の抵抗も下げる効果があるかもしれない。

【0038】こうして得られた本発明の窒化アルミニウム焼結体は、驚くべきことに、 $1\times 10^{-2}\sim 1\times 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲内、更には $1\times 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、特には $1\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の体積抵抗率を有していた。こうした領域の体積抵抗率は、まさに半導体としての領域に属する。本発明は、金属不純物および希土類元素の混入の極めて少ない、純度の高い窒化アルミニウム焼結体において、こうした半導体領域の体積抵抗率を有する焼結体を初めて提供する点で画期的なものである。

【0039】なお、従来は、窒化アルミニウム焼結体は、高い熱伝導率を有する電気絶縁材料として研究されてきている。また、窒化アルミニウム焼結体中に電気伝導体や半導体をドーピングすることによって、抵抗を減少させようとする試みはなされてきたが、本発明のように窒化アルミニウム結晶粒子自体の抵抗を減少させようとする研究はなされていない。

【0040】本発明者は、更に各結晶粒子の界面を調査し、焼結体の体積抵抗率が劇的に減少した理由を探索した。まず、前記したように希土類元素をまったく添加しない場合には、焼結体の体積抵抗率が本発明ほどは下降しなかったことと、結晶粒子中に希土類元素が固溶しないことから、隣接する結晶粒子の界面に微量の希土類元素が存在していると、結晶粒子間の界面における抵抗が減少するものと考えられる。

【0041】実際、本発明者は、後述する各測定法によって、希土類元素が窒化アルミニウム結晶粒子中に実質的に存在せず、隣接する二つの窒化アルミニウム結晶粒子の粒界に存在していることを発見した。ここで、希土類元素が結晶粒子中に実質的に存在しないとは、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) によって希土類元素に該当するピークが存在しないことを言う。

【0042】この希土類元素は、隣接する二つの窒化アルミニウム結晶粒子の粒界に存在してはいるが、結晶相を形成してはならず、原子レベルで結晶粒子間の粒界に存在していることが判明した。そして、隣接する二つの窒化アルミニウム結晶粒子の粒界において、各窒化アルミニウム結晶粒子を構成する結晶格子が乱れている部分はほとんど見ることができず、この部分の幅が 5nm 以下であり、特には、 1nm 以下であることを発見した。測定した試料の中には、こうした界面における結晶格子の乱れが実質的に見られないものもあった。このような特異な結晶粒子の粒界の微構造によって、結晶粒子間の抵抗が著しく減少したものと考えられる。

【0043】また、本発明者は、窒化アルミニウム焼結体中の三重点（三つの窒化アルミニウム結晶粒子によって形成される三重点）を検討したが、三重点の結晶相の内部には、希土類元素が実質的に含有されていないこと

が判明した。この結果から見て、希土類元素は、各窒化アルミニウム結晶粒子の表面近傍あるいは表面に、極めて薄いアモルファス相として存在しているものと考えられる。三重点においても、希土類元素は結晶粒子の表面近傍あるいは表面のみに存在していることが判明した。

【0044】これらの結果から、希土類元素以外の金属不純物が多い場合に、著しく体積抵抗率が上昇する理由も明らかである。こうした不純物金属原子は、窒化アルミニウム結晶粒子の内部に固溶し、または粒界に存在するが、こうした結晶粒子や粒界の抵抗値は高いものと考えられるからである。

【0045】また、窒化アルミニウム焼結体中の全酸素量から、希土類元素を酸化物として考えた場合の酸素量を差し引いた値を、0.5重量%以上とすることが好ましい。これは、窒化アルミニウム結晶粒子中に残留している酸素量を表している。これを0.5重量%以上とすることによって、結晶粒子それ自体の抵抗値を下げることができ、焼結体全体の体積抵抗率も著しく減少する。ただし、この上限は2.0重量%である。

【0046】本発明者は、体積抵抗率の低い本発明の窒化アルミニウム焼結体について、結晶相内部や粒界の欠陥構造の構成を知るために、各試料について電子スピン共鳴法 (Electron spin resonance : ESR法) によるスペクトルをとった。この原理を簡単に説明する。不対電子は、磁場下では、ゼーマン効果によってエネルギー準位が分裂する。このエネルギー準位には、電子の軌道運動、近傍の原子の核磁気能率との相互作用が敏感に反応する。ESR法では、この分裂したエネルギー準位を測定することによって、不対電子を有する原子の近傍の原子および化学結合等に関する情報を知ることができる。

【0047】窒化アルミニウムにおいては、アルミニウムの不対電子のg値が、不対電子の存在している結晶場によって変化する。このg値は、理論的には自由電子では2.0000であり、相対論的補正で $g=2.002316$ の値をとる。窒化アルミニウム結晶相中のAl原子、N原子は、4配位のウルツァイト構造を有しており、アルミニウム原子と3つの窒素原子とによってsp³混成軌道を形成している。各試料のg値から、格子欠陥中の不対電子が、どのような結晶配位に存在しているのか、どのような元素が不対電子の周辺に存在しているのかを、知ることができる。

【0048】この結果、本発明の窒化アルミニウム焼結体においては、電子スピン共鳴法によるスペクトルのアルミニウムの不対電子のg値が2.000以下となることが判明した。

【0049】不対電子を有するAl原子に対して結合する原子の種類が変化すると、不対電子のg値は大きく変化する。上記のように低いg値が得られた原因は、こうしたアルミニウムと結合する原子の種類の変化に帰する

べきものである。4配位構造のSi原子において、これと同様なg値の変化が生じていることが報告されている(「素材のESR評価法」アイビーシー出版第57頁参照)。これは、窒化アルミニウム結晶粒子中に残留する酸素原子の影響によるものと考えられる。

【0050】また、電子スピン共鳴法によるスペクトルから得られたアルミニウムの単位mg当たりのスピン数が 1×10^{17} spin以上であることも判明した。この測定方法は、「電子スピン共鳴」大矢 博昭、山内 淳著 (講談社刊) に記載された方法に従った。即ち、ESRスペクトルの吸収強度は、窒化アルミニウム結晶粒子中における不対電子の割合に比例している。g値の定量は、g値が既知の標準試料と比較して行う必要がある。即ち、g値が既知の試料と、本発明の窒化アルミニウム焼結体の試料とを、同じ条件下で測定し、得られた吸収曲線を積分曲線に直し、次に各積分曲線の各面積を比較する必要がある。

【0051】本発明者は、スピン数が既知のTEMPO L (4-ヒドロキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル) 溶液を使用して、Mn²⁺/MgOの一本の超微細線を定量しておき、これを通してスピン数を比較し、ピークの面積比よりスピン数を算出した。

【0052】本発明者は、窒化アルミニウム焼結体の電気的特性に影響を及ぼすバンドギャップ内の電子状態を評価し、本発明の焼結体の特徴を更に明らかにするために、カソードルミネッセンススペクトルを測定した。

【0053】カソードルミネッセンスは、一般には、試料に対して電子線を照射したときの試料からの反射波の一種である。図1に模式図として示すように、励起電子が価電子帯から伝導帯へと励起されると、価電子帯に正孔が生ずる。価電子帯と正孔との間のバンドギャップに対応する発光が生ずる。これと共に、結晶内に含まれる欠陥や不純物の作用によって、伝導帯とは別に局在電子準位が生じている場合には、局在電子準位の励起電子と価電子帯の正孔との再結合に伴い、発光が生ずる。従って、カソードルミネッセンスのスペクトルからは、エネルギーバンド構造、結晶性、結晶中に含まれる欠陥や不純物について、情報を得ることができる。

【0054】本発明の焼結体について、カソードルミネッセンススペクトルを測定した結果、例えば図23、図25に例示するように、350~370nmの波長領域に強い主要ピークを有していることを発見した。また、650~750nmの波長領域に、この主要ピークの2倍波と思われる弱いピークを検出した。

【0055】また、本発明者は、比較対象として、窒化アルミニウム粉末に5重量%のイットリア粉末を添加して焼成することによって得られた高密度の焼結体を準備し、この焼結体についてカソードルミネッセンスを測定した。この結果、例えば図24、図25に示すように、

約340nm、500nm、600nmにそれぞれ弱いピークが観測された。

【0056】このような発光波長の相違は、発光種（バンドギャップ内の電子準位）の相違を示している。また、発光強度の相違は、不純物による電子濃度の相違を示している。つまり、本発明の焼結体の場合には、350～370nmの波長領域に、非常に強い、シャープなピークが観測されたが、これは非常に強い新たな電子準位の存在を示しており、特定の不純物による電子濃度が高いことを示している。

【0057】次に、本発明者は、350～370nmの波長領域に強い主要ピークをもたらす電子準位が、焼結体中の窒化アルミニウム結晶粒子中に存在しているのか、あるいはこの結晶粒子の粒界相に存在しているのかを特定するために、波長360nmの発光について、カソードルミネッセンス二次元マッピングを行った。

【0058】そして、このマッピングの結果を同じ試料の同じ視野の走査型電子顕微鏡写真と対比したところ、カソードルミネッセンスによる非常に強い波長360nmの発光は、窒化アルミニウム結晶粒子中に存在していることが判明した。一方、粒界部は暗く、前記の発光は見られなかった。これは、電子濃度が高い領域（局在電子準位が多い領域）が粒子内に分布しており、粒界部に分布していないことを示している。この結果から、結晶粒子それ自体の電気的特性が、焼結体の体積抵抗率に大きく影響していることが判明した。

【0059】また、本発明の焼結体について、X線マイクロアナライザー（EPMA）によって酸素濃度の分布を測定した。この結果、本発明の焼結体においては、粒子内に比較的多量の酸素原子が固溶していることが判明した。

【0060】本発明の焼結体においては、窒化アルミニウム結晶粒子内に、相対的に多量の酸素原子が固溶しており、これが局在電子準位を提供し、粒子内抵抗の低下に寄与しているものと考えられる。これは、ESRスペクトルにおける吸収ピークの強度が高いこととも整合している。

【0061】具体的に、本発明の焼結体を構成する窒化アルミニウム結晶粒子の酸素濃度を測定したところ、0.5重量%以上である必要があることが判明した。これは、更に好ましくは0.6重量%以上である。また、この上限は特にないが、好ましくは、2.0重量%以下であり、更に好ましくは1.0重量%以下である。

【0062】以上の実験結果を総合すると、次のプロセスによって結晶粒子の電気抵抗の低下が見られたものと推定される。即ち、窒化アルミニウム結晶粒子中に酸素が固溶する際に、酸素が窒素格子点（サイト）に入り、窒素と置換する。この際の窒素 N^3- と酸素 O^2- との間の電荷補償によって、伝導（ドナー）電子、又はアルミニウム空格子点が生成し、これらが電気伝導に大きく

寄与する。こうした伝導電子または空格子点の生成によって、窒化アルミニウム結晶粒子の内部における電気抵抗が低下し、焼結体の電気抵抗の低下に寄与したものと考えられる。

【0063】本発明者は、比較対象のイットリアを5重量%添加した焼結体についても、X線マイクロアナライザー（EPMA）によって酸素濃度の分布を測定した。この結果、イットリアを5重量%添加した焼結体の場合には、結晶粒子の内部の酸素濃度が、相対的に低くなっていた。しかも、この焼結体内において酸素が相対的に多く存在している部分は、イットリアが存在している部分とほぼ重複していることがわかった。イットリアは窒化アルミニウム粒子内に固溶せず、粒界部に排出されることが知られている。従って、酸素原子のほとんどは、粒子内には存在せず、粒界に存在している。

【0064】従って、焼結が進行する過程で粒子内からイットリウムが排出され、この際にイットリウムが酸素原子を粒界へと向かって持ち去る傾向がある。このために、粒子内の酸素原子が減少したものと考えられる。

【0065】次に、本発明の焼結体を得るための方法について説明する。窒化アルミニウム原料粉末としては、直接窒化法による粉末を使用でき、還元窒化法による粉末も使用できる。現状では、金属不純物含有量が少ないものが供給され易い点から、還元窒化法による粉末が好ましい。しかし、直接窒化法によって製造された粉末であっても、原料であるアルミニウムの純度を向上させ、かつ各工程における不純物の混入を防止すれば、問題なく使用できる。

【0066】最終的に得られる焼結体中において、窒化アルミニウム焼結体中の全酸素量と、希土類元素の酸化物中に含有されている酸素量との差を0.5重量%以上とすることが好ましいことから、むしろ、原料粉末中の酸素量が重要である。原料中の酸素量が少ない場合には、原料粉末中に酸素を導入するための後処理が必要になる。例えば、原料粉末を、空気等の酸化雰囲気中で、400～800℃で加熱することによって、酸化処理することで、原料粉末中の酸素量を増大させることができる。また、原料粉末中に各種アルミナ粉末およびアルミナ前駆体を添加することができる。

【0067】最終的に、脱脂および焼成工程に供する前の窒化アルミニウム原料粉末中の全酸素量から、希土類元素の酸化物中に含有されている酸素量を控除した値は、0.5重量%以上とすることが好ましい。

【0068】しかし、焼結体を構成する各窒化アルミニウム結晶粒子中において、均一に酸素原子を分散させるためには、その原料粉末を製造した段階で、前記のような後処理を行うことなく、原料粉末中の酸素量を前記のように十分に大きくしておくことが好ましい。

【0069】また、希土類元素は、前記原料粉末に対して、種々の形態で添加することができる。例えば、窒化

アルミニウム原料粉末中に希土類元素の単体または化合物の粉末を添加することができる。

【0070】一般には、希土類元素の酸化物が最も入手し易い。ただし、希土類元素の酸化物を使用した場合には、本発明においては、希土類の添加量が微量であるために、希土類元素の酸化物の分散が不十分であると、焼結体の全体に希土類元素が行き渡ることが困難になる。このため、焼結体の各部分の体積抵抗率等の諸特性にバラツキが生ずる原因になる。

【0071】このため、本発明においては、希土類元素の硝酸塩、硫酸塩、アルコキシド等の化合物を、これらの化合物が可溶性である適当な溶剤に溶解させて溶液を得、この溶液を窒化アルミニウム原料粉末に対して添加することができる。これによって、希土類元素の添加量が微量であっても、希土類元素が焼結体の各部分に均一に分散される。しかも、おそらくは各粒子の表面に非常に薄い層として希土類元素が分散されることから、高抵抗である希土類元素化合物が偏析しにくくなる。分散が不十分である場合、局部的に希土類含有結晶が析出することがある。析出物の割合が少ない場合、本件の要件には影響しない。

【0072】乾式プレス成形法を使用する場合には、前記原料粉末を乾燥する方法としては、スプレードライ法を提案できる。これは、微量添加物である希土類化合物の瞬間乾燥法として特に好適である。

【0073】また、テープ成形法を使用することができる。この場合には、希土類元素の硝酸塩、硫酸塩、アルコキシド等の化合物を溶解させて得た溶液を、通常のテープ成形工程の中に添加剤として添加すれば良い。添加量も微量であるので、成形性、脱脂性には影響しない。

【0074】調合工程においては、溶剤中に窒化アルミニウム原料粉末を分散させ、この中に希土類元素化合物を、前記した酸化物粉末や溶液の形で添加することができる。混合を行う際には、単純な攪拌によっても可能であるが、前記原料粉末中の凝集物を解砕する必要がある場合には、ポットミル、トロンメル、アトリッションミル等の混合粉砕機を使用できる。添加物として、粉砕用の溶媒に対して可溶性のものを使用した場合には、混合粉砕工程を行う時間は、粉末の解砕に必要な最小限の短時間で良い。また、ポリビニルアルコール等のバインダー成分を添加することができる。

【0075】この粉砕用溶剤を乾燥する工程は、スプレードライ法が好ましい。また、真空乾燥法を実施した後に、乾燥粉末をフルイに通してその粒度を調整することが好ましい。

【0076】粉末を成形する工程においては、円盤形状の成形体を製造する場合には、金型プレス法を使用できる。成形圧力は、 100 kgf/cm^2 以上とすることが好ましいが、保型が可能であれば、特に限定はされない。粉末の状態ホットプレスダイス中に充填すること

も可能である。

【0077】成形体中にバインダーを添加した場合には、焼成に先立って、酸化雰囲気中で $200^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ の温度で脱脂を行うことができる。

【0078】希土類元素を含有する添加剤を、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩の形で添加した場合には、焼成に先立って、粉末状態の原料または粉末の成形体について、脱硝、脱硫、脱炭酸処理することができる。こうした脱ガス工程は、脱脂工程と同様に、酸化雰囲気中で前記原料粉末または成形体を加熱することによって実施できるが、この際、発生する NO_x ガス、 SO_x ガス等による窯の損傷に留意する必要がある。

【0079】また、脱硝、脱硫、脱炭酸処理等の脱ガス工程を個別に実施することなく、焼成過程の間に脱ガスをも行わせることができる。

【0080】次いで成形体をホットプレス法によって焼成する。ホットプレス時の圧力は、 50 kgf/cm^2 以上である必要があり、 200 kgf/cm^2 以上が好ましい。この上限は特に限定されないが、モールド等の窯道具の損傷を防止するためには、実用上は 1000 kgf/cm^2 以下が好ましく、 400 kgf/cm^2 以下が更に好ましい。

【0081】圧力を上昇させる際には、最高圧力まで一気に上昇させることも可能である。しかし、昇温に従って段階的に圧力を上昇させることが、焼結体の寸法精度を向上させるために、特に好ましい。

【0082】円盤形状の成形体をホットプレス法によって焼成する際には、この成形体の外径よりも若干大きい内径を有するスリーブの中に成形体を収容することが好ましい。

【0083】温度上昇時に脱ガスが必要な場合には、室温 $\sim 1600^\circ\text{C}$ の間の温度範囲において、真空加熱を行うことによって、気体の発散を促進することが好ましい。

【0084】また、焼成時の最高温度まで、 $50^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以上、 $1500^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以下の昇温速度で温度を上昇させることが好ましい。最高温度は、 $1750^\circ\text{C}\sim 2300^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。最高温度が 2300°C を越えると、窒化アルミニウムの分解が始まる。最高温度が 1750°C 未満であると、粒子の効果的な成長が抑制され、平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ に達しない。

【0085】また、成形体を焼結する時間に関しては、 1850°C 以上、 1900°C 未満の最高温度では、少なくとも3時間の焼結を行う必要があった。 $1900^\circ\text{C}\sim 2000^\circ\text{C}$ 未満の最高温度でも、最高温度で2時間以上の保持を行う必要があった。更に、この保持時間を3時間以上、更には5時間以上とすることによって、一層体積抵抗率の低下が観測された。 2000°C 以上の最高温度では、最高温度で1時間以上の保持を行うことによって、体積抵抗率の低下が観測された。これらの保持時間

17

は、焼結炉における現実的な生産性の観点からは、30時間以下とすることが好ましい。最高温度から1400℃まで、300℃/時間の冷却速度で冷却した。1400℃において、電源を切り、自然放冷させた。冷却速度が抵抗に及ぼす影響は不明である。

【0086】ホットプレス法において、成形体または原料粉末とカーボン治具との間に窒化ホウ素を離型剤として塗布する方法が、現在提案されている。しかし、本発明においては、ホウ素が焼結体中に混入するおそれがあるので、この離型剤を使用しない方がよい。

【0087】以下、更に具体的な実験結果について述べる。表1および表2に示す各窒化アルミニウム焼結体を製造した。表3および表4、表5および表6についても同様である。原料粉末としては、還元窒化法によって得られた窒化アルミニウム粉末を使用した。この原料粉末中の酸素量、金属不純物量を表1、3、5に示す。イットリウムの硝酸塩をイソプロピルアルコールに溶解させて添加剤溶液を製造し、この添加剤溶液を窒化アルミニウム原料粉末に対して、ポットミルを使用して混合した。Y、O₂に換算したイットリアの混合比率、およびアルミナの添加量を、表1、3、5に示す。

【0088】この原料粉末を100kgf/cm²の圧力で一軸加圧成形することによって、直径200mmの円盤状成形体を作製した。この円盤状成形体をホットプレス型中に収容し、密封した。昇温速度300℃/時間で温度を上昇させ、この際、室温～1000℃の温度範囲で減圧を行った。この温度の上昇と同時に圧力を上昇させた。最高温度を、表2、4、6に示すように変更

18

し、表2、4、6に示す各キープ時間の間、各最高温度で保持した。

【0089】こうして得られた焼結体について、イットリウムを除く金属不純物量の合計値を測定し、表1、3、5に示す。また、イットリウムの含有量(Y)、全酸素量(O)全炭素量(C)および過剰酸素(全酸素量と、イットリアに含有される酸素量との差)を、表1、3、5に示す。また、各焼結体について、下記の各値を測定し、表2、4、6に示す。

【0090】(g値) ESRの共鳴条件式から、g値を求めた。この式は、 $h\nu = g\mu_B H$ (hはプランク定数であり、 ν はマイクロ波の振動数であり、 μ_B はボーア磁子であり、Hは磁場である)。

(スピン数 (spin/mg)) 前記のようにして算出した。

【0091】(平均粒径) 電子顕微鏡写真を撮影し、観察された粒子の長軸長さの平均値を算出して求めた。

(熱伝導率) レーザーフラッシュ法にて測定した。

(強度) JIS1601に基づいた室温四点曲げ強度試験法によって測定した。

(相対密度) アルキメデス法にて測定した。

(色彩) 外観を目視によって観察した。

(体積抵抗率) JISC2141に基づいた絶縁物の体積抵抗率測定法で測定した。各表および図面には、略記法を使用して表示した。例えば、「1E+06」は「 1×10^6 」を示す。

【0092】

【表1】

Na		体積抵抗率 $\Omega \cdot \text{cm}$	原料中酸素量 wt%	原料中金属純物量 (ppm)	Y2O3添加量 (wt%)	Al ₂ O ₃ 添加量 (wt%)	Yを除く金属不純物 (ppm)	Y (ppm)	O (wt%)	C (wt%)	過剰酸素 (wt%)
1	比較例	3E+14	1.8	5000	0.050	0	4500	350	1.70	0.05	1.69
2	比較例	4E+13	1.5	3500	0.050	0	3100	320	1.40	0.05	1.39
3	比較例	3E+12	1.2	3000	0.050	0	2800	350	1.10	0.05	1.09
4	比較例	7E+12	1.0	1100	0.050	0	980	300	0.80	0.05	0.79
5	実施例	7E+09	0.9	850	0.050	0	710	350	0.80	0.03	0.79
6	実施例	9E+07	1.0	450	0.050	0	430	280	0.88	0.04	0.87
7	実施例	8E+07	1.1	250	0.050	0	250	310	0.90	0.04	0.89
8	実施例	9E+07	1.1	160	0.050	0	150	270	1.00	0.03	0.99
9	実施例	6E+07	0.9	130	0.050	0	120	290	1.10	0.03	1.09
10	実施例	2E+07	1.2	120	0.050	0	100	340	0.80	0.02	0.79
11	実施例	1E+07	1.2	90	0.050	0	90	320	0.90	0.03	0.89
12	実施例	8E+06	0.8	70	0.050	0	60	360	0.60	0.04	0.59
13	実施例	8E+06	0.9	30	0.050	0	30	340	0.80	0.02	0.79
14	実施例	1E+07	1.2	90	0.050	0	90	320	0.90	0.03	0.89

【0093】

【表2】

No.		最高温 (°C)	キープ 時間 (Hr)	g 値	スピン量 $\times 10^{13}$ spin/mg	粒径 μm	熱伝導 W/mK	強度 (MPa)	相対密度 (%)	色彩
1	比較例	2000	5	2.0032	0.4	12	70	320	98.9	黒色
2	比較例	1950	5	2.0020	0.3	9	60	290	98.6	灰色
3	比較例	2000	5	2.0021	0.3	13	60	310	99.3	鉛色
4	比較例	2000	5	2.0008	1.0	13	70	290	99.5	鉛色
5	実施例	2000	5	1.9975	1.8	10	80	330	99.6	鉛色
6	実施例	2000	5	1.9972	1.9	11	80	340	99.6	鉛色
7	実施例	2000	5	1.9974	2.1	9	80	330	98.8	鉛色
8	実施例	2000	5	1.9972	2.8	8	90	290	99.9	鉛色
9	実施例	2000	5	1.9977	2.9	9	100	340	99.8	鉛色
10	実施例	2000	5	1.9976	2.8	12	70	390	99.7	鉛色
11	実施例	2000	5	1.9977	2.9	11	60	320	99.9	鉛色
12	実施例	2000	5	1.9965	3.5	10	80	310	98.9	鉛色
13	実施例	2000	5	1.9964	4.2	9	60	330	99.8	鉛色
14	実施例	2200	1	1.9996	2.9	12	70	310	99.9	鉛色

[0094]

20 【表3】

No.		体積率 $\Omega \cdot cm$	原料中 酸素量 wt%	原料中 金属物 量 (ppm)	Y2O3 添加量 (wt%)	Al ₂ O ₃ 添加量 (wt%)	Yを 金属物 として (ppm)	Y (ppm)	O (wt%)	C (wt%)	過剰 酸素 (wt%)
15	比較例	2E+13	1.2	90	10	0	90	900	0.10	0.03	0.08
16	比較例	5E+12	1.2	90	8	0	80	870	0.10	0.02	0.08
17	比較例	4E+12	1.2	90	5	0	70	780	0.20	0.03	0.18
18	比較例	4E+14	1.2	90	5	0	90	32500	1.98	0.02	1.11
19	比較例	5E+12	1.2	90	3	0	90	790	0.20	0.02	0.18
20	比較例	9E+12	1.2	90	2	0	80	540	0.30	0.03	0.29
21	比較例	5E+14	1.2	90	1	0	90	6000	1.30	0.04	1.14
22	比較例	4E+12	1.2	90	1	0	70	660	0.20	0.02	0.18
23	実施例	1E+12	1.2	90	0.8	0	90	670	0.50	0.03	0.48
24	実施例	2E+09	1.2	90	0.6	0	90	560	0.85	0.01	0.83
25	実施例	9E+08	1.2	90	0.5	0	80	450	0.80	0.03	0.89
26	実施例	1E+08	1.2	90	0.2	0	80	560	0.85	0.02	0.83
27	実施例	5E+07	1.2	90	0.1	0	80	640	0.92	0.03	0.90
28	実施例	2E+07	1.2	90	0.07	0	90	450	0.95	0.03	0.84
29	実施例	1E+07	1.2	90	0.05	0	70	320	0.84	0.02	0.83

[0095]

【表4】

No		最高温度 (℃)	キープ時間 (hr)	g 値	スピニング量 $\times 10^{14}$ spin/mg	粒径 μm	熱伝導率 W/mK	強度 (MPa)	相対密度 (%)	色彩
15	比較例	2000	5	2.0022	0.4	12	130	290	99.9	灰色
16	比較例	2000	5	2.0009	1.0	10	140	280	99.8	灰色
17	比較例	2000	5	1.9971	0.8	11	190	310	99.6	灰色
18	比較例	1850	2	2.0032	0.3	3	150	320	99.9	灰色
19	比較例	2000	5	1.9982	0.5	12	130	330	99.9	灰色
20	比較例	2000	5	1.9983	0.7	9	110	380	99.8	灰色
21	比較例	1850	2	2.0022	0.3	2	120	380	99.7	灰色
22	比較例	2000	5	1.9971	0.8	8	100	270	99.7	灰色
23	比較例	2000	5	1.9981	1.1	10	90	310	99.9	灰色
24	実施例	2000	5	1.9962	2.0	12	90	300	99.6	灰色
25	実施例	2000	5	1.9965	1.9	10	120	350	99.9	灰色
26	実施例	2000	5	1.9970	2.2	8	90	320	99.8	灰色
27	実施例	2000	5	1.9968	2.9	9	80	300	99.7	灰色
28	実施例	2000	5	1.9962	4.3	11	110	290	99.9	灰色
29	実施例	2000	5	1.9963	3.5	11	90	350	99.9	灰色

【0096】

【表5】

No		体積率 $\Omega \cdot cm$	原料中 酸素量 wt%	原料中 金属物 純度 (ppm)	Y2O3 添加量 (wt%)	Al ₂ O ₃ 添加量 (wt%)	Yを 金属物 不純物 (ppm)	Y (ppm)	O (wt%)	C (wt%)	過剰 酸素 (wt%)
36	実施例	6E+08	1.2	90	0.10	2	80	500	1.73	0.02	1.72
37	実施例	9E+08	1.2	90	0.10	2	80	450	1.73	0.02	1.72
38	実施例	9E+08	1.2	90	0.10	1	90	600	1.30	0.02	1.28
39	実施例	7E+08	1.2	90	0.10	0.5	80	600	1.00	0.03	0.98
40	実施例	4E+07	1.2	90	0.10	0	90	460	0.77	0.02	0.76
41	実施例	6E+08	1.2	90	0.10	0	90	450	0.75	0.02	0.74
42	実施例	7E+08	1.2	90	0.10	0	90	520	0.86	0.03	0.84
43	実施例	8E+08	1.2	90	0.10	0	80	400	0.80	0.01	0.79
44	実施例	5E+09	1.2	90	0.10	0	90	350	0.80	0.05	0.79
46	比較例	4E+14	1.2	90	0.10	0	90	70	0.95	0.01	0.95

【0097】

【表6】

No.		最高 温度 (°C)	キープ 時間 (hr)	g 値	スピン量 $\times 10^4$ spin/mg	粒径 μm	熱伝導率 W/mK	強度 (MPa)	相対密度 (%)	色彩
36	実施例	2000	5	1.9970	1.9	11	80	280	99.6	鉛色
37	実施例	1900	5	1.9971	1.9	10	70	320	99.7	鉛色
38	実施例	2000	5	1.9969	2.2	9	80	310	99.8	鉛色
39	実施例	2000	5	1.9975	2.2	8	90	250	99.8	鉛色
40	実施例	1950	5	1.9972	2.7	9	90	330	99.8	鉛色
41	実施例	1900	5	1.9972	2.7	8	90	330	99.8	鉛色
42	実施例	1850	5	1.9975	2.4	7	100	310	99.9	鉛色
43	実施例	1800	5	1.9978	2.1	5	100	350	99.9	鉛色
44	実施例	1780	5	1.9971	1.9	3	80	290	99.5	鉛色
46	比較例	1700	5	2.0023	0.5	2	80	260	98.5	灰色

【0098】表1、2においては、焼結体中において、イットリウムを除く金属不純物量を種々変更している。また、イットリウムを除く金属不純物量と体積抵抗率との関係を図2に示す。この結果、金属不純物量が500 ppm以下であると、体積抵抗率が著しく減少している。

【0099】表3、4においては、 Y_2O_3 の添加量を種々変更しており、図3には、 Y_2O_3 の添加量と焼結体の体積抵抗率との関係を示す。 Y_2O_3 の添加量を0.5重量%以下とすることによって体積抵抗率が顕著に減少し、0.1重量%以下とすることによって、一層顕著に減少している。これ以下の領域では、体積抵抗率に特に顕著な相違は見られない。

【0100】図4は、過剰酸素と体積抵抗率との関係を示すグラフである。このグラフから判るように、過剰酸素、即ち窒化アルミニウム結晶粒子中に存在する酸素量が0.5重量%未満になると、体積抵抗率が著しく上昇している。過剰酸素が0.5～2.0重量%の範囲内においては、体積抵抗率が大きい($1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)焼結体と、体積抵抗率が $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の試料とが併存している。これは、窒化アルミニウム粒子内に酸素が固溶しても、粒径が小さい場合、抵抗が低下しないためと考えられる。

【0101】図5は、ESRスペクトルから得られたg値と体積抵抗率との関係を示すグラフである。この結果から判るように、g値が2.000を越えると、体積抵抗率が著しく上昇している。一方、g値が2.000以下である場合はやはり体積抵抗率が大きい($1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)焼結体と、体積抵抗率が $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の試料とが併存している。

【0102】図6は、ESRスペクトルによる、アルミニウムの単位mg当たりのスピン数と体積抵抗率との関係を示すグラフである。この結果から判るように、このスピン数を $1 \times 10^{11} \text{ spin/mg}$ 以上とすることによって、体積抵抗率が著しく減少した。

【0103】また、表3、表4においては、原料中酸素

量および金属不純物量を最適化しており、イットリウムの含有量を変更しているが、この結果から判るように、体積抵抗率を一層減少させるためには、焼結体中のイットリウムの含有量は1000 ppm以下とすることが好ましく、300 ppm以上とすることが好ましい。

20 【0104】表5、表6においては、原料中酸素量および金属不純物量を最適化しており、焼成時の最高温度を変更しているが、最高温度が低いと、粒成長が十分ではなく、このために体積抵抗率が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の水準には到達しない。

【0105】図7は、番号11の焼結体についての結晶構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。図8は、この焼結体の三重点の近傍を拡大して示す透過型電子顕微鏡写真であり、図9は、隣接する結晶粒子の界面を拡大して示す透過型電子顕微鏡写真である。隣接する各結晶粒子の界面には粒界相は見られないが、三重点にはアルミニウム酸化物相が生成している。

30 【0106】図10は、本発明例の番号11の焼結体について、結晶粒子の粒界のEDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) による分析の結果を示すグラフであり、微量のイットリウムが存在していることが判る。ただし、「C」のピークは、試料の汚染によるものである。図11は、同じ試料の結晶粒子中のEDSによる分析の結果を示すグラフである。イットリウムのピークはまったく見られず、酸素のピークが存在していることが判る。

40 【0107】図12、図13は、比較例の番号16の焼結体について、結晶粒子の内部のEDSによる分析の結果を示すグラフである。酸素のピークもイットリウムのピークも見られない。図14は、これと同じ焼結体について、結晶粒子の間にある粒界のEDSによる分析の結果を示すグラフである。顕著なイットリウムのピークが観測された。このイットリウムを多量に含有する粒界相が、隣接する結晶粒子の間の抵抗値の上昇に寄与している。

【0108】図15は、比較例の番号16の焼結体につ

いて、三重点のEDSによる分析の結果を示すグラフである。一層顕著なイットリウムのピークが観測された。

【0109】図16は、本発明例の番号11の焼結体についてのX線回折ピークを示すグラフである。このグラフから判るように、イットリウム化合物の結晶に該当するピークは存在しておらず、従って結晶粒子の界面においてイットリウムは結晶相を構成していない。

【0110】図17は、本発明例の番号11の焼結体についての、隣接する結晶粒子の粒界付近の結晶組織を示す高倍率TEM写真である。この写真中の左右にそれぞれ結晶粒子が存在しており、左右方向にある各結晶粒子の間に界面がある。各結晶粒子内においては、結晶格子の構成原子が、完全に秩序的な結晶格子を形成している。結晶粒子の粒界付近においては、僅かに結晶格子が乱れているが、結晶格子が乱れた部分の幅は極めて小さく、原子数で数個程度であり、1nm以下に過ぎないことが判明した。

【0111】図18は、比較例の番号16の焼結体についての、隣接する結晶粒子の粒界付近の結晶組織を示す高倍率TEM写真である。左右の粒子の粒界付近で結晶格子の乱れが認められる。この幅は1~3nm程度である。制限視野電子線回折結果から、粒界には結晶質の析出物が検出された。この結晶格子の乱れは、粒界に析出した微小な析出によるものと考えられる。

【0112】図19、図20は、比較例の番号16の焼結体についての透過型電子顕微鏡写真である。3重点、粒界に、黒色の析出物(0.2μm)が観察された。この析出物をEDSで観察した結果、Y, Al, O, が検出された。また、この析出物は結晶質であった。

【0113】こうした本発明例の焼結体の微構造の特徴について、図21の模式図を参照しつつ、更に説明する。本発明例の焼結体においては、隣接する各結晶粒子1Aと1Bとの粒界2、1Bと1Cとの粒界2、1Cと1Aとの粒界2について、通常結晶粒子の間に存在するべき粒界相が存在しておらず、隣接する各結晶粒子の粒界2における結晶格子の乱れがほとんどない。そして、この結晶格子の乱れの部分に、イットリウム原子が混入しているものと推定される。この推定は、イットリウム化合物の結晶相がX線回折法によってまったく検出されない事実とも整合している。

【0114】各結晶粒子1A、1B、1C中には、それぞれ前記したように酸素が固溶している。また、三重点3においても、イットリウムは検出されないことが判つ

た。ただし、三重点3においても、イットリウムは結晶粒子の表面には存在している。

【0115】また、比較例の焼結体においては、図22(a)に示すように、隣接する結晶粒子5Aと5Bとの界面6は、不規則に入り乱れた形状をしており、複雑に折れ曲がっていた。この粒界相の幅tは1~3nm程度であった。これに対して、本発明例の焼結体においては、図22(b)に示すように、結晶粒子1Aと1Bとの界面2は、ほぼ真っ直ぐに延びており、その幅は1nm以下であった。また、この界面の位置ずれは、アルミニウム原子数個のレベルであった。

【0116】次に、表7、表8の実験番号51~63の各窒化アルミニウム焼結体を製造した。原料粉末としては、還元窒化法によって得られた窒化アルミニウム粉末を使用した。この原料粉末中の酸素量、金属不純物量を、表7に示す。イットリウムの硝酸塩をイソプロピルアルコールに溶解させて添加剤溶液を製造し、この添加剤溶液を窒化アルミニウム原料粉末に対して、ポットミルを使用して混合した。Y, O, に換算したイットリアの添加量を、表7に示す。

【0117】この原料粉末を100kgf/cm²の圧力で一軸加圧成形することによって、直径200mmの円盤状成形体を作製した。この円盤状成形体をホットプレス型中に収容し、密封した。昇温速度300℃/時間で温度を上昇させ、この際、室温~1000℃の温度範囲で減圧を行った。この温度の上昇と同時に圧力を上昇させた。最高温度を、表8に示すように変更し、表8に示す各キープ時間の間、各最高温度で保持した。

【0118】こうして得られた各焼結体について、イットリウムを除く金属不純物量の合計値を測定し、表7に示す。また、焼結体中のイットリウムの含有量(Y)、全酸素量(O)、全炭素量(C)、過剰酸素(全酸素量と、イットリアに含有される酸素量との差)を、表7に示す。また、各焼結体について、g値、スピンの数、平均粒径、熱伝導率、強度、相対密度、色彩を、前述したようにして測定し、その結果を表8に示す。

【0119】更に、各焼結体について体積抵抗率を前述のように測定した。また、X線マイクロアナライザーによって、各焼結体を構成する各窒化アルミニウム結晶粒子中の酸素濃度を測定した。これらの測定結果を表7に示す。

【0120】

【表7】

No		体積抵抗率 $\Omega \cdot \text{cm}$	原料中酸素量 wt%	原料中金属純物 (ppm)	Y2O3添加量 (wt%)	Yを金純物 (ppm)	Y (ppm)	O wt%	C wt%	過剰酸素 wt%	E P M A 粒内酸素 wt%
51	比較例	4.2E+14	1.2	90	5	90	36900	1.98	0.03	0.98	0.35
52	比較例	8.2E+12	1.2	90	5	90	1100	0.25	0.02	0.22	0.21
53	実施例	4.8E+11	1.2	90	0.03	80	210	0.69	0.03	0.68	0.65
54	実施例	6.8E+7	1.2	90	0.05	70	350	0.8	0.03	0.79	0.78
55	実施例	5.0E+11	1.2	90	0.1	90	770	0.68	0.03	0.66	0.52
56	実施例	1.7E+11	1.2	90	0.1	80	630	0.64	0.03	0.62	0.57
57	実施例	2.8E+10	1.2	90	0.1	80	610	0.65	0.03	0.63	0.61
58	実施例	3.3E+9	1.2	90	0.1	70	510	0.62	0.03	0.61	0.61
59	実施例	4.1E+9	1.2	90	0.1	70	450	0.63	0.03	0.62	0.61
60	実施例	8.0E+10	1.2	90	0.3	80	1900	0.68	0.03	0.63	0.61
61	実施例	3.0E+10	1.2	90	0.3	80	650	0.59	0.03	0.57	0.55
62	実施例	7.0E+10	1.2	90	0.5	70	2000	1.31	0.03	1.26	0.59
63	実施例	3.0E+9	1.2	90	0.5	80	880	1.19	0.03	1.17	0.61

【0121】

20 【表8】

No		最高温度 ($^{\circ}\text{C}$)	キープ時間 Hr	g 値	スピニング量 $\times 10^4$ spin/mg	粒径 μm	熱伝導率 W/mK	強度 MPa	相対密度 (%)	色彩
51	比較例	1750	5	2.001	0.1	1	150	260	98.8	黒色
52	比較例	1850	5	2.0008	0.6	10	190	300	98.5	鉛色
53	実施例	1850	5	1.9976	1.9	4	80	350	99.3	鉛色
54	実施例	2000	5	1.9976	2.4	11	90	320	99.9	鉛色
55	実施例	1800	5	1.9977	1.8	4	80	400	99.6	鉛色
56	実施例	1850	5	1.9976	1.9	6	90	350	99.7	鉛色
57	実施例	1900	5	1.9977	2	7	90	340	99.7	鉛色
58	実施例	2000	5	1.9977	2.2	11	90	300	99.9	鉛色
59	実施例	1900	10	1.9975	2.3	11	90	310	99.8	鉛色
60	実施例	1900	5	1.9975	2.3	7	90	310	99.7	鉛色
61	実施例	2000	5	1.9977	2.4	9	100	290	99.8	鉛色
62	実施例	1900	5	1.9976	2.3	8	100	320	99.8	鉛色
63	実施例	2000	5	1.9976	2.5	10	100	300	99.9	鉛色

【0122】比較例51、52の各焼結体においては、原料中へのイットリアの添加量が5重量%であり、焼結体中にも約3.7重量%または0.1重量%残留している。X線マイクロアナライザーによって結晶粒子内の酸素量を測定したところ、0.35重量%または0.21重量%であった。つまり実験番号52の方が相対的にホットプレス温度が高いために、焼結過程におけるイットリアの排出が進行し、結晶粒子内の酸素の排出も進行している。

【0123】そして焼結体の体積抵抗率は、比較例51においては $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 台であり、比較例52にお

40

いては 10^{12} 台であって、比較例52の方が体積抵抗率が低くなっているが、これは比較例52の方が、イットリアの排出と共に、粒成長が進行しているためと考えられる。

【0124】これに対して、実施例53～6.3においては、X線マイクロアナライザーによって測定した結晶粒子内の酸素量が0.5重量%以上であって、「過剰酸素」の量も0.5重量%以上になっている。そして、実施例62、63を除いて、「過剰酸素」の大部分が結晶粒子内に分布していることがわかる。

50

【0125】また、実施例53～6.3においては、焼結

体中におけるイットリアの量が0.2重量%以下であり、g値が2.000以下であり、スピン数が 1.0×10^{11} spin/mg以上であり、平均粒径が4 μm 以上であり、相対密度が99%以上である。これらの焼結体においては、 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率が得られている。

【0126】次に、本発明者は、前記した表1～表8に示す各実験番号の焼結体について、カソードルミネッセンスによるスペクトルを測定した。この結果、前述したように、350～370 nmに強い主要ピークが現れた焼結体において、体積抵抗率の著しい低下が見られることを見いだした。

【0127】こうした波長350～370 nmの範囲内のピークは、実施例5～14、実施例23～29、実施例36～44、実施例53～63において確認された。以下、煩雑さを避けるために、代表として、特に実施例54の焼結体と、比較例52の焼結体とについて、具体的にスペクトル等の測定プロセスと詳細なデータを提示する。

【0128】実施例54の焼結体の表面をダイヤモンドペーストによって鏡面研磨し、カソードルミネッセンス法でスペクトルを観測し、その結果を図23に示した。図23において、縦軸は発光強度であり、横軸はルミネッセンスの波長である。350～370 nmの波長領域に強いピークがあり、650～750 nmの波長領域に弱いピークがある。

【0129】一方、比較例52の焼結体の表面をダイヤモンドペーストによって鏡面研磨し、カソードルミネッセンス法でスペクトルを観測し、その結果を図24に示した。この結果、約340 nm、500 nm、600 nmにそれぞれ弱いピークが観測された。

【0130】図25には、実施例54と比較例52との各カソードルミネッセンスによるスペクトルを対比して示す。このように、本発明の焼結体に特徴的に見られた350～370 nmの主要ピークの発光強度は、比較例の焼結体の各ピークに比べて極めて高い。

【0131】また、実施例54の焼結体について、360 nmの波長でのカソードルミネッセンス二次元マッピングを行った結果を、図26に示す。ただし、図27は、図26の二次元マッピングにおける濃淡と発光強度との関係を示す。また、図28は、図26と同じ視野における、セラミックス組織の走査型電子顕微鏡写真である。

【0132】図26の二次元マッピングの結果においては、濃淡のコントラストが見られる。この二次元マッピングを図28の写真と対比すると、図28の写真に見える各粒子の形状と、図26における濃い部分の形状、あるいは薄い部分の形状が、完全に重なることがわかった。

【0133】従って、二次元マッピングにおける濃淡

は、各結晶粒子の結晶方位に依存しているものと考えられる。つまり、ある結晶粒子が、電子線に対して垂直な結晶方位を有している場合にはカソードルミネッセンスの発光強度が増大している。このように、図28に見える各結晶粒子ごとの結晶方位の相違が、そのまま図26における濃淡の原因になっている。そして、図26において、粒界にあたる部分は常に暗く、発光が見られない。以上の測定結果から、非常に強い波長360 nmの発光は、結晶粒子中に存在していることが判明した。

【0134】また、比較例52の焼結体について、X線マイクロアナライザー（EPMA）によって酸素濃度分布とイットリウム原子の分布とを測定した。この結果、比較例52の焼結体の場合には、酸素濃度が相対的に低くなっていた。しかも、焼結体内において酸素が相対的に多く存在している部分は、イットリアが存在している部分とほぼ重複していた。この重複部分は、走査型電子顕微鏡写真に示された粒界部の位置とほぼ一致していた。

【0135】本発明の窒化アルミニウム焼結体中に金属を埋設することができ、特に不純物を嫌悪する環境下で使用される電極埋設品として特に好適に使用できる。こうした用途としては、例えば、セラミック静電チャック、セラミックヒーター、高周波電極装置を例示することができるが、特に静電チャックに対して、きわめて好適に使用することができる。

【0136】本発明の金属包含材を、例えば半導体ウエハーの吸着用の静電チャックとして使用すると、特に誘電層における室温での体積抵抗率を $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とできることから、室温付近または -60°C 以下の温度範囲において、静電チャックとしての吸着特性を著しく向上させることができる。この場合には、誘電層の厚さを500 μm 以上としても、電圧を印加したときに、電極から電荷が移動して絶縁性誘電層の表面に現れ、十分な吸着力を得ることが出来る。また、電圧遮断直後に、電荷は十分な速さで消散するので、ウエハーを脱着する際の応答性も良い。これによって、特に -60°C 程度の低温領域から、 300°C 以上の高温領域までの極めて広い温度範囲において、8インチ以上の大型の半導体ウエハーを、十分に安定して吸着し、保持することができるようになった。

【0137】このように窒化アルミニウム焼結体中に埋設される金属部材は、面状の金属バルク材であることが好ましい。この際、金属埋設品が静電チャックである場合には、金属部材は、金属バルク材からなる面状の電極である。ここで、「面状の金属バルク材」とは、例えば、線体あるいは板体をらせん状、蛇行状に配置することなく、例えば、図30に示すように、金属を一体の面状として形成したものをいう。

【0138】金属部材は、窒化アルミニウム粉末と同時に焼成するので、高融点金属で形成することが好まし

い。こうした高融点金属としては、タンタル、タングステン、モリブデン、白金、レニウム、ハフニウム及びこれらの合金を例示できる。半導体汚染防止の観点から、更に、タンタル、タングステン、モリブデン、白金及びこれらの合金が好ましい。静電チャックによる被処理物としては、半導体ウエハーの他、アルミニウムウエハー等を例示できる。

【0139】こうした面状のバルク材としては、次を例示できる。

(1) 薄板からなる、面状のバルク材。

(2) 面状の電極の中に多数の小空間が形成されているバルク材。これには、多数の小孔を有する板状体からなるバルク材や、網状のバルク材を含む。多数の小孔を有する板状体としては、パンチングメタルを例示できる。ただし、バルク材が高融点金属からなり、かつパンチングメタルである場合には、高融点金属の硬度が高いので、高融点金属からなる板に多数の小孔をパンチによって開けることは困難であり、加工コストも非常に高くなる。この点、バルク材が金網である場合には、高融点金属からなる線材が容易に入手でき、この線材を編組すれば金網を製造できる。

【0140】こうした金網のメッシュ形状、線径等は特に限定しない。しかし、線径 $\phi 0.03\text{mm}$ 、 $150\text{メッシュ}\sim$ 線径 $\phi 0.5\text{mm}$ 、 6メッシュ において、特に問題なく使用できた。また、金網を構成する線材の幅方向断面形状は、円形その他、楕円形、長方形等、種々の圧延形状であってよい。ここで、 1メッシュ は 1インチ あたり 1本 という意味である。

【0141】本発明を静電チャックに適用した場合には、静電チャック電極に対して高周波電源を接続し、この電極に対して直流電圧と同時に高周波電圧を供給することによって、この電極をプラズマ発生用電極としても使用することができる。この場合には、例えば電極がタングステンであり、周波数が 13.56MHz の場合、電極の厚さは $430\mu\text{m}$ 以上が望ましいが、この厚さの電極を、スクリーン印刷法で形成することは困難であるので、電極を金属バルク体によって構成する。また、誘電層の厚さが $0.5\text{mm}\sim 5.0\text{mm}$ の範囲内では、誘電体損失による自己発熱はさほど大きくないので、高周波電極として問題なく使用できる。

【0142】図29は、静電チャックの一例を概略的に示す断面図である。図30(a)は、図29の静電チャックのうち一部を切り欠いて示す斜視図であり、図30(b)は、金網からなる電極13を示す斜視図である。

【0143】略円盤形状の基体11の側周面11dにリング状のフランジ11cが設けられており、基体11の内部に、金網13からなる電極19が埋設されている。半導体ウエハー16の設置面11a側には、所定厚さの誘電層14が形成されている。基体のうち支持部分18側には、端子20が埋設されている。端子20の端面

が、基体11の裏面11bに露出している。基体11の所定箇所に、半導体ウエハー16を昇降させるためのピンを通す孔12が形成されている。

【0144】端子20に電線15Aを介して直流電源17が接続されている。また、半導体ウエハー16には、直流電源17の負極が、電線15Bを介して接続されている。本実施例における電極19は、図30(a)、

(b)に示すような金網13によって形成されている。金網13は、円形の枠線13aと、枠線13aの内部に縦横に形成されている線13bとからなっており、これらの間に網目24が形成されている。

【0145】電極19と背面11bとの間には、基体11内に抵抗発熱体21が埋設されている。この抵抗発熱体21の両端部は、それぞれ端子22に接続されており、端子22はそれぞれ外部端子23に接続されている。この抵抗発熱体は、半導体ウエハーを吸着しながら加熱するためのものであり、必ずしも必要ない。

【0146】また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、半導体ウエハーを設置するためのサセプター、ダミーウエハー、シャドーリング、高周波プラズマを発生させるためのチューブ、高周波プラズマを発生させるためのドーム、高周波透過窓、赤外線透過窓、半導体ウエハーを支持するためのリフトピン、シャワー板等の各半導体製造用装置の基体として、使用することができる。

【0147】また、本発明の窒化アルミニウム焼結体を適用できる電子機能材料としては、誘導加熱用加熱源(ヒーター材料)を例示できる。即ち、本発明の焼結体は、高純度であり、プラズマに対する耐蝕性が高いことから、プラズマ雰囲気中で使用するための誘導加熱用加熱源として利用できる。

【0148】本発明者は、図29に示す静電チャックを製造した。原料粉末としては、還元窒化法によって得られた窒化アルミニウム粉末を使用した。この原料粉末中の酸素量を $1.2\text{重量}\%$ とし、金属不純物量を 90ppm とした。イットリウムの硝酸塩をイソプロピルアルコールに溶解させて添加剤溶液を製造し、この添加剤溶液を窒化アルミニウム原料粉末に対して、ポットミルを使用して混合した。Y、Oに換算したイットリアの混合比率は $0.05\text{重量}\%$ であった。

【0149】電極19としては、モリブデン製の金網13を使用した。金網13は、直径 $\phi 0.5\text{mm}$ のモリブデン線を、 1インチ 当たり 15本 の密度で編んだ金網を使用した。前記原料粉末の中に金網13を埋設し、金網13に対して垂直方向に向かって $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力を加え、一軸加圧成形することによって、直径 200mm の円盤状成形体を作製した。この円盤状成形体をホットプレス型中に収容し、密封した。昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ で温度を上昇させ、この際、室温 $\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で減圧を行った。この温度の上昇と同時に圧力を上昇させた。最高温度を 2000°C とし、最高温

度で5時間保持した。

【0150】こうして得られた焼結体について前記の測定を行った。イットリウムを除く金属不純物量の合計値は90ppmであり、イットリウムの含有量(Y)は320ppmであり、全酸素量(O)は0.90重量%であり、全炭素量(C)は0.03重量%であり、過剰酸素は0.89重量%であった。また、この焼結体のESRスペクトルのg値は1.9977であり、ピーク比(A1/Mn)は3.50であり、スピン数は 2.9×10^{17} spin/mgであり、平均粒径は11 μ mであり、熱伝導率は60であり、強度は320MPaであり、相対密度は99.9%であった。

【0151】また、カソードルミネッセンスによるスペクトルを測定したところ、350~370nmの波長に、図23に示したものと同様の主要ピークが観察された。また、X線マイクロアナライザーによって、結晶粒子内の酸素濃度を測定したところ、0.79重量%であった。

【0152】得られた焼結体の誘電層側の表面を機械加工し、誘電層14の厚さを1mmとした。焼結体の背面11b側からマシニングセンターによって孔12を形成し、また端子20を電極19に接合した。ただし、抵抗発熱体21は埋設しなかった。静電チャックの寸法は、直径は200mmであり、厚さは12mmであった。この静電チャックの吸着力を測定した。室温から300℃まで100℃間隔で吸着力を測定したところ、いずれの温度においても、60~100g/cm²の吸着力を示した。また、誘電層の室温における体積抵抗率は、 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0153】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明によれば、高純度であって、かつ低い体積抵抗率を有する、新規な窒化アルミニウム焼結体が提供することができる。また、こうした窒化アルミニウム焼結体からなる、半導体レベルの体積抵抗率を有する新規な電子機能材料を提供し、かつこの窒化アルミニウム焼結体を使用した静電チャックを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】カソードルミネッセンスの原理を説明するための模式図である。

【図2】イットリウムを除く金属不純物量と体積抵抗率との関係を示すグラフである。

【図3】Y、O、の添加量と焼結体の体積抵抗率との関係を示すグラフである。

【図4】過剰酸素と体積抵抗率との関係を示すグラフである。

【図5】ESRスペクトルから得られたg値と体積抵抗率との関係を示すグラフである。

【図6】ESRスペクトルによるスピン数と体積抵抗率との関係を示すグラフである。

【図7】本発明例の焼結体についてのセラミックス組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図8】図7の焼結体の三重点の周辺を拡大して示す、セラミックス組織の透過型電子顕微鏡写真である。

【図9】本発明例の焼結体について、隣接する結晶粒子の粒界を拡大して示す、セラミックス組織の透過型電子顕微鏡写真である。

【図10】本発明例の焼結体についての、隣接する結晶粒子の粒界のEDSによる分析の結果を示すグラフである。

【図11】図10の焼結体の、結晶粒子中のEDSによる分析の結果を示すグラフである。

【図12】比較例の焼結体についての、結晶粒子の内部のEDSによる分析の結果を示すグラフである。

【図13】比較例の焼結体についての、結晶粒子の内部のEDSによる分析の結果を示すグラフである。

【図14】図12の焼結体について、隣接する結晶粒子の粒界のEDSによる分析の結果を示すグラフである。

【図15】比較例の焼結体についての、三重点のEDSによる分析の結果を示すグラフである。

【図16】本発明例の焼結体についてのX線回折ピークを示すグラフである。

【図17】本発明例の焼結体についての、隣接する結晶粒子の粒界付近の結晶組織を示す、セラミックス組織の高倍率TEM写真である。

【図18】比較例の焼結体についての、隣接する結晶粒子の粒界付近の結晶組織を示す、セラミックス組織の高倍率TEM写真である。

【図19】比較例の焼結体のセラミックス組織の透過型電子顕微鏡写真である。

【図20】比較例の焼結体のセラミックス組織の透過型電子顕微鏡写真である。

【図21】本発明例の焼結体の微構造の特徴を示す模式図である。

【図22】(a)は、比較例の焼結体について、隣接する結晶粒子の界面の状態を説明するための模式図であり、(b)は、本発明例の焼結体について、隣接する結晶粒子の界面の状態を説明するための模式図である。

【図23】本発明例(実施例54)の焼結体のカソードルミネッセンスによるスペクトルを示す。

【図24】比較例52の焼結体のカソードルミネッセンスによるスペクトルを示す。

【図25】実施例54の焼結体と比較例52の焼結体とのカソードルミネッセンスによる各スペクトルを示す。

【図26】実施例54の焼結体のカソードルミネッセンス二次元マッピングを示す写真図である。

【図27】図26のカソードルミネッセンス二次元マッピングにおける濃淡と発光強度との関係を示す写真図である。

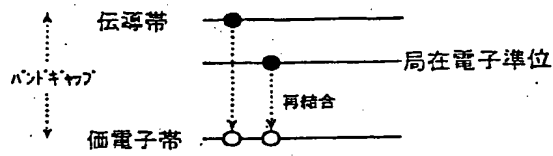
【図28】実施例54の焼結体について、図26と同じ

視野におけるセラミックス組織の走査型電子顕微鏡写真である。

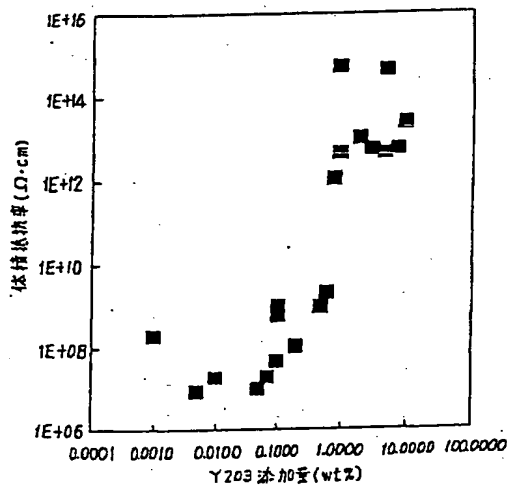
【図 29】 静電チャックの一例を概略的に示す断面図である。

【図 30】 (a) は、図 23 の静電チャックを切り欠いて示す要部断面斜視図であり、(b) は、静電チャック電極として使用できる金網の一例を示す斜視図である。

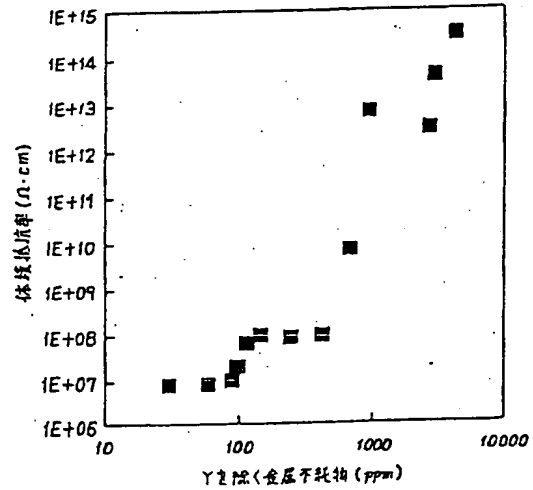
【図 1】



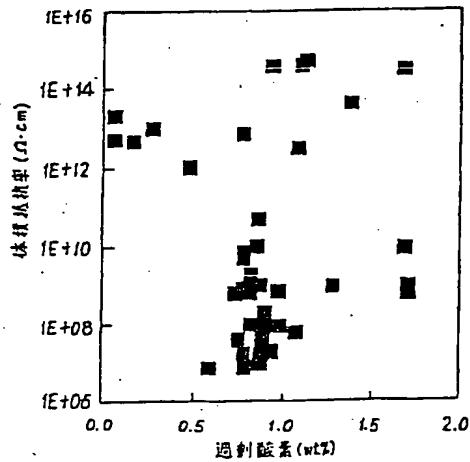
【図 3】



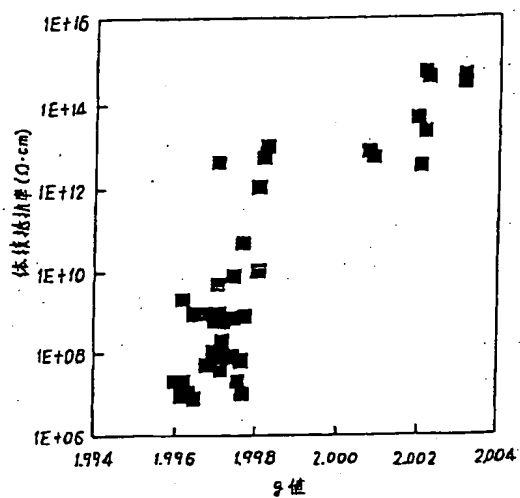
【図 2】



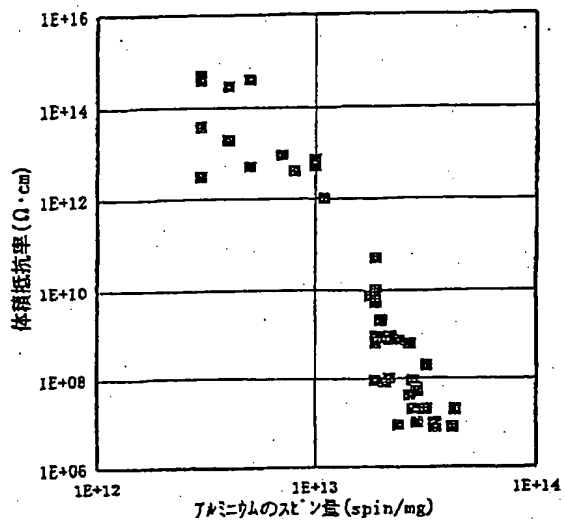
【図 4】



【図 5】



【図 6】

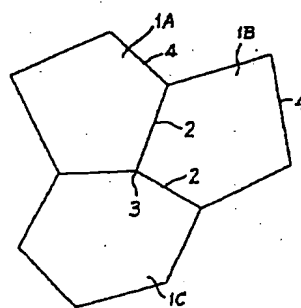


【図 7】

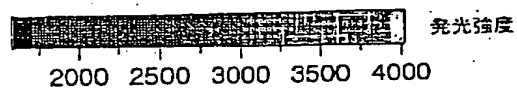
図面代用写真



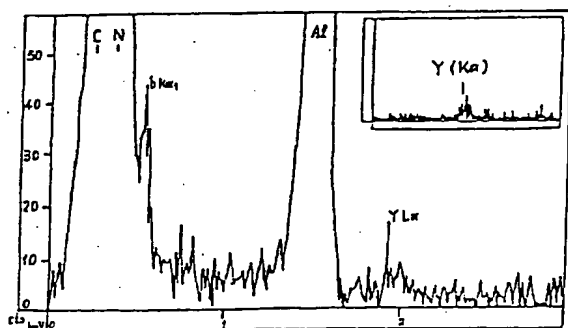
【図 2 1】



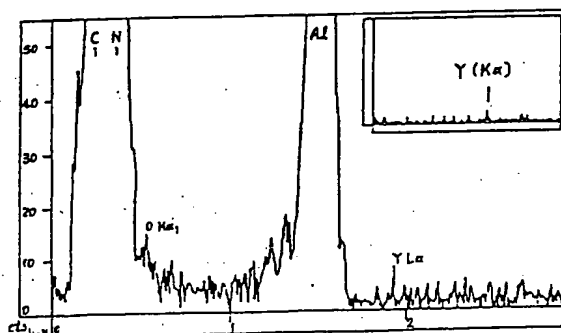
【図 2 7】



【図 1 0】

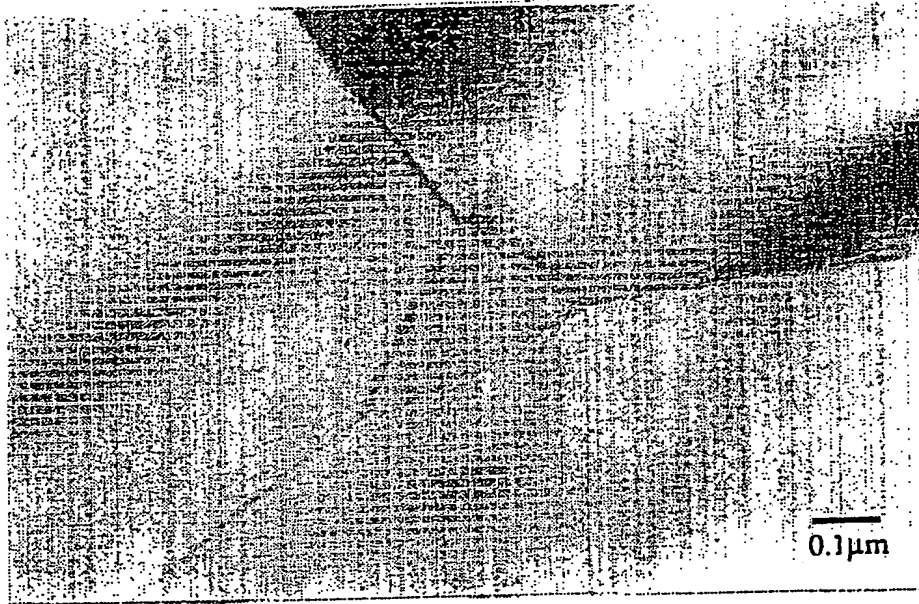


【図 1 1】



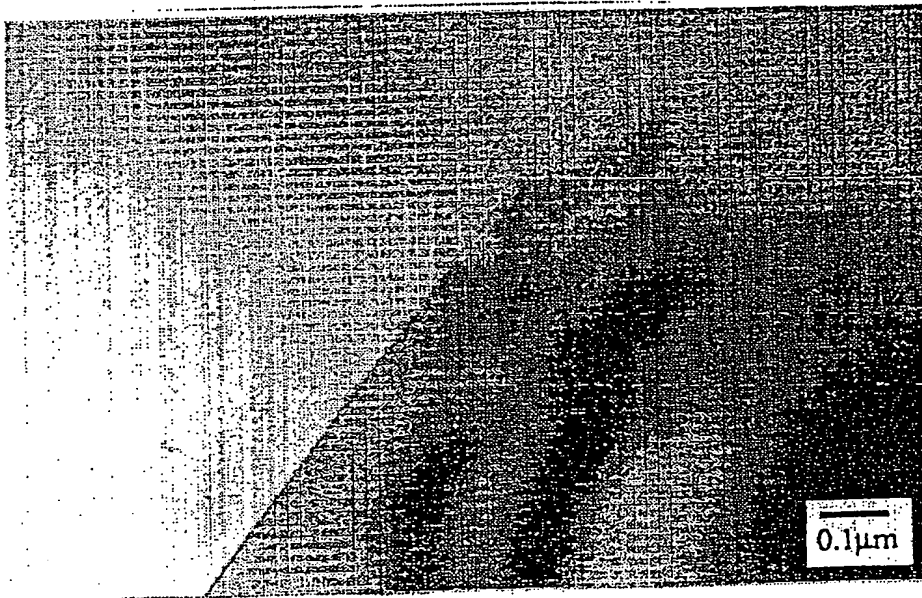
【図 8】

図面代用写真

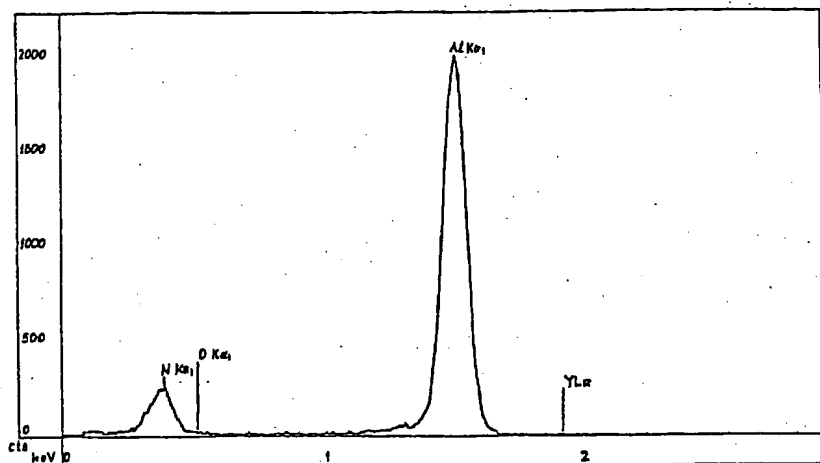


【図 9】

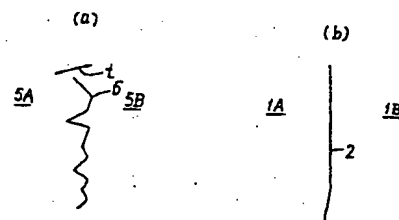
図面代用写真



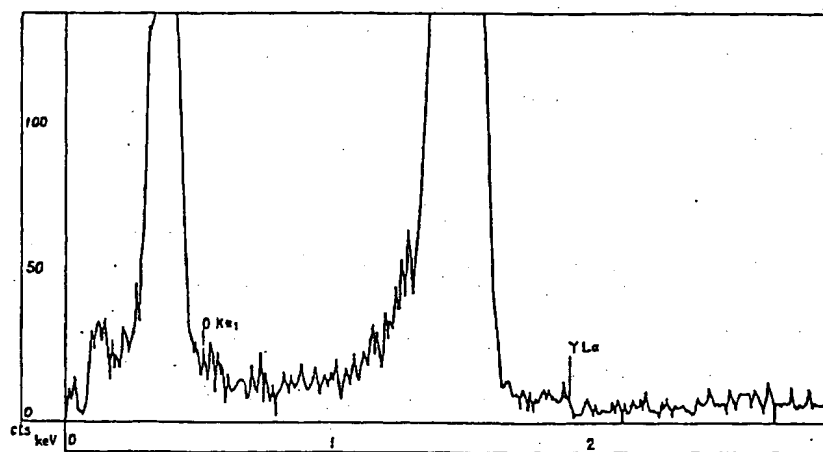
【図 1 2】



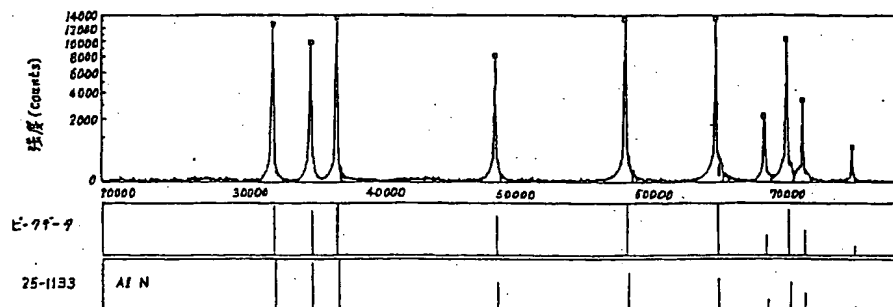
【図 2 2】



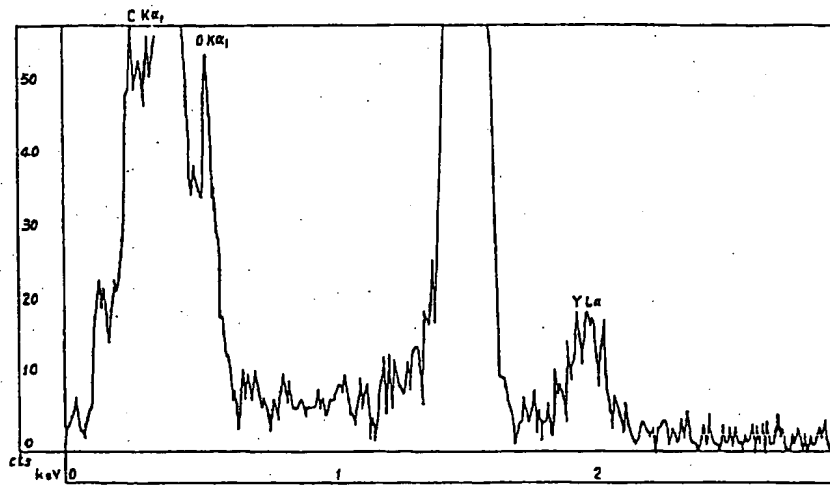
【図 1 3】



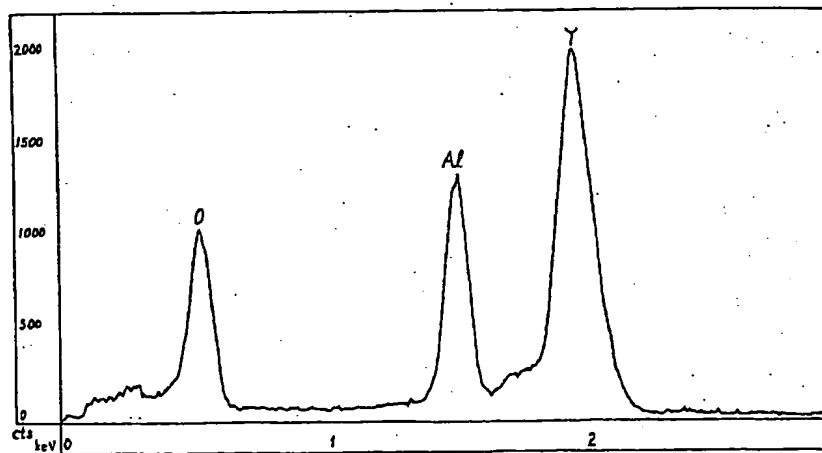
【図 1 6】



【図 14】

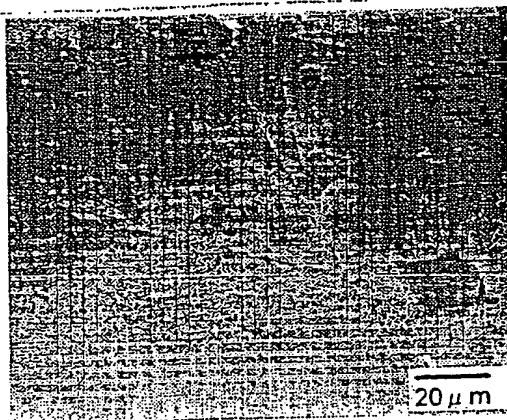


【図 15】

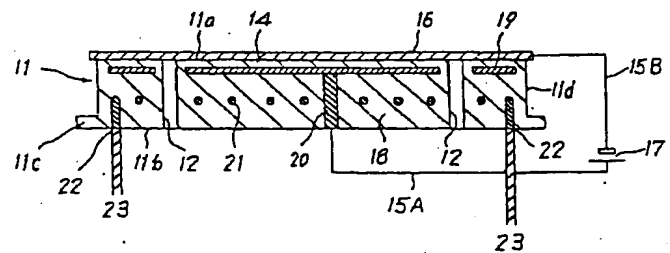


【図 28】

図面代用写真

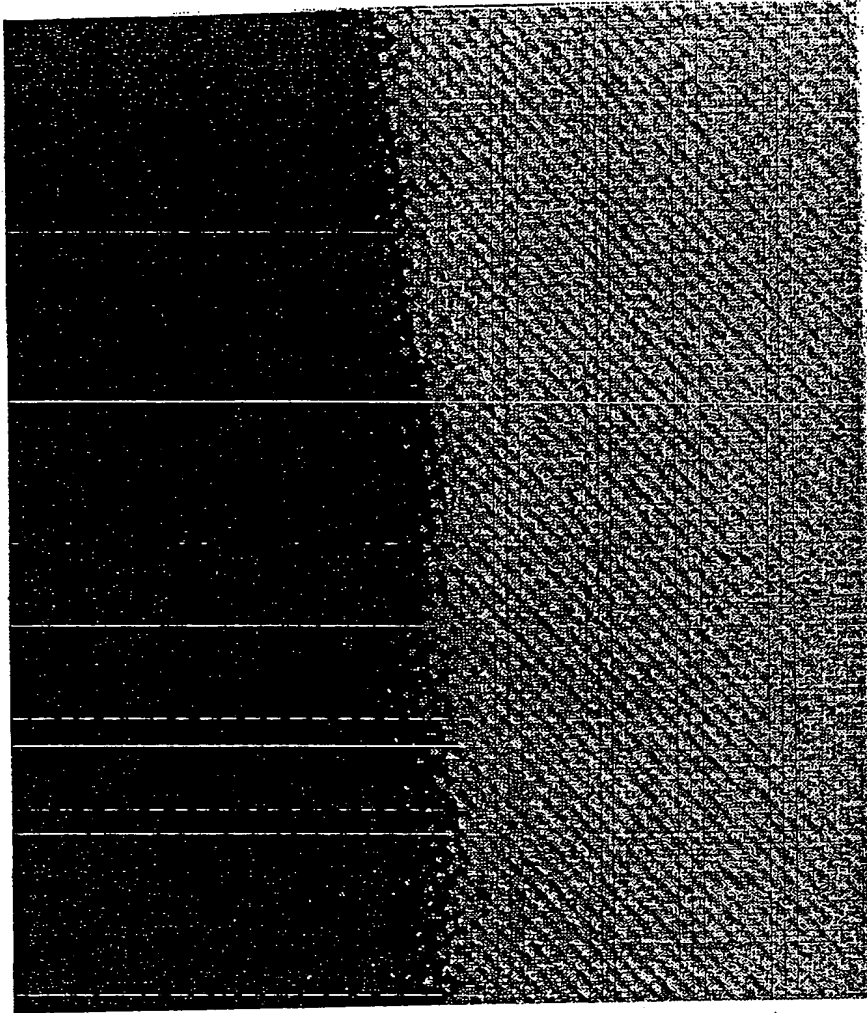


【図 29】



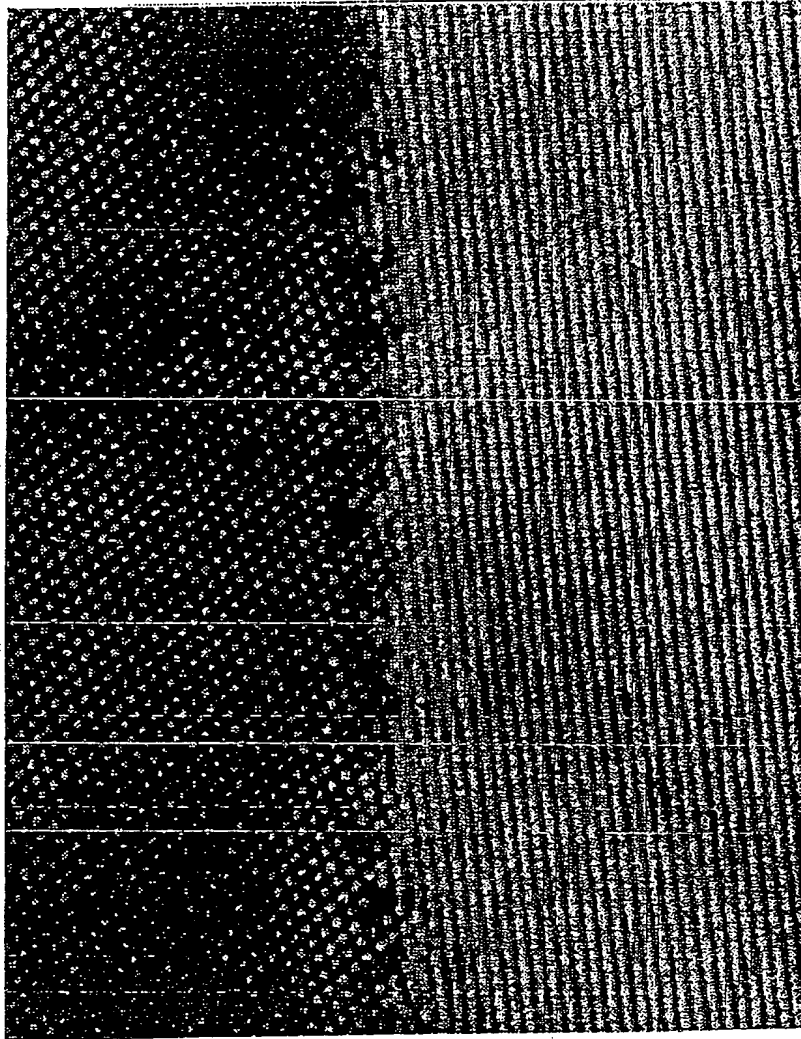
【図17】

図面代用写真



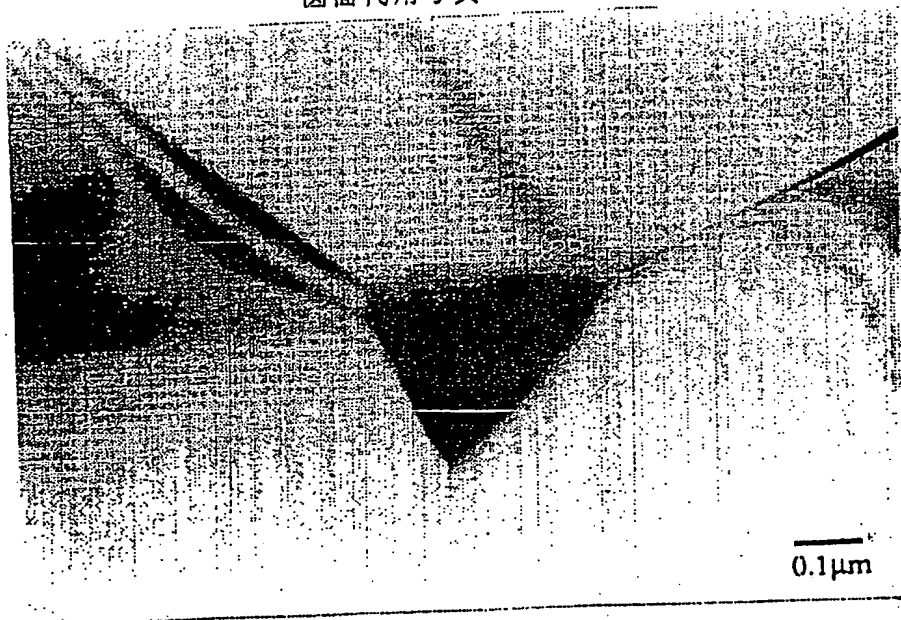
【図 1 8】

図面代用写真



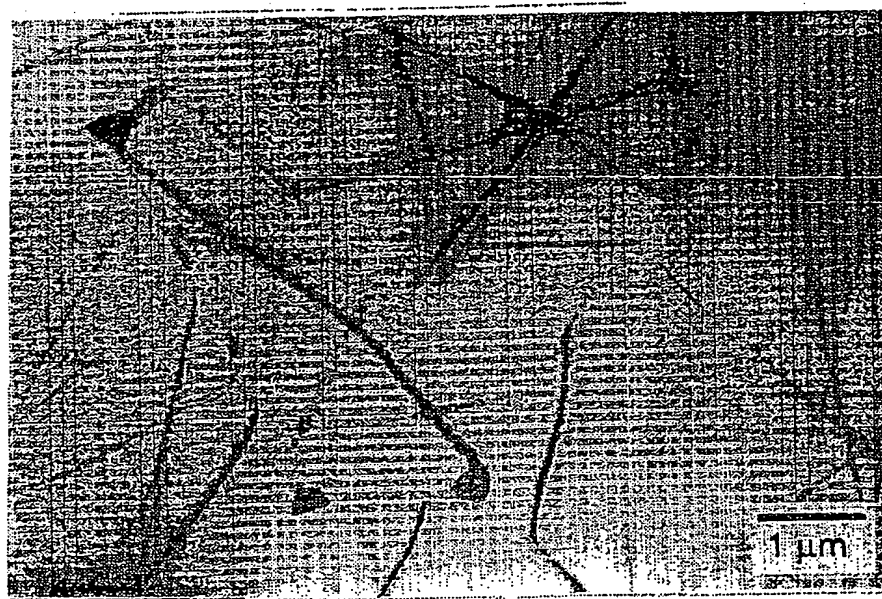
【図 19】

図面代用写真

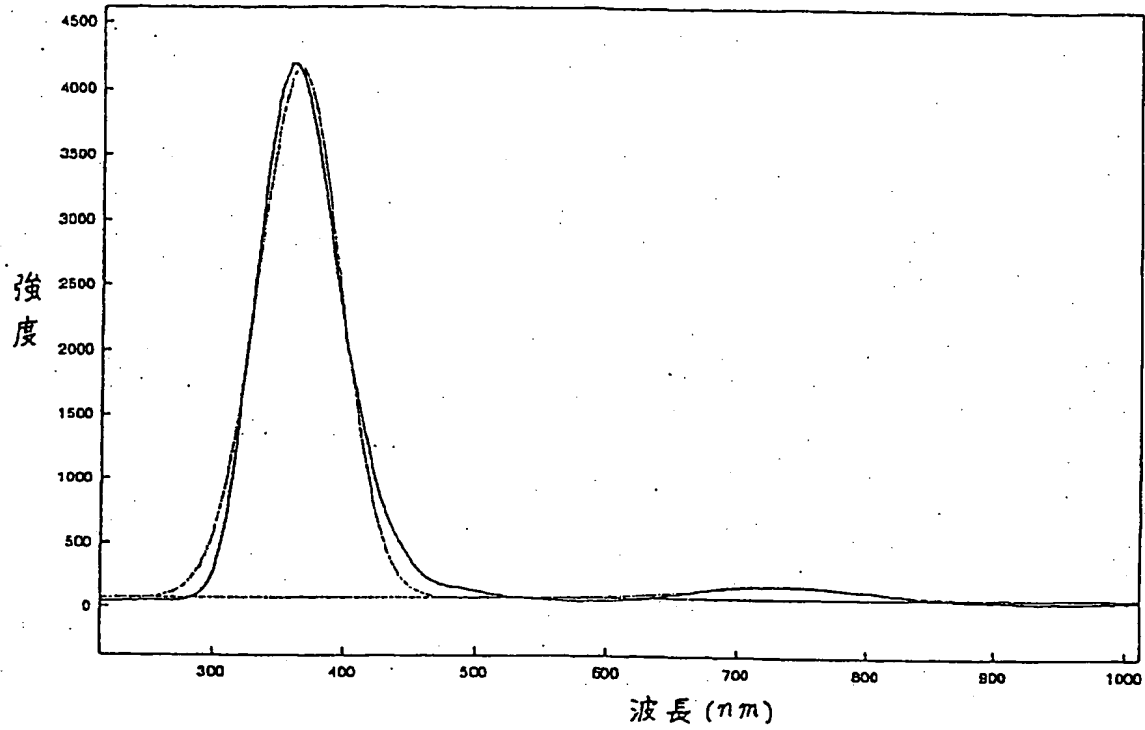


【図 20】

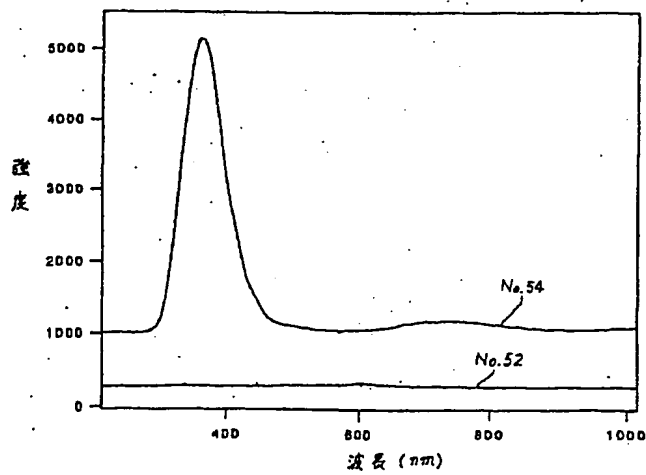
図面代用写真



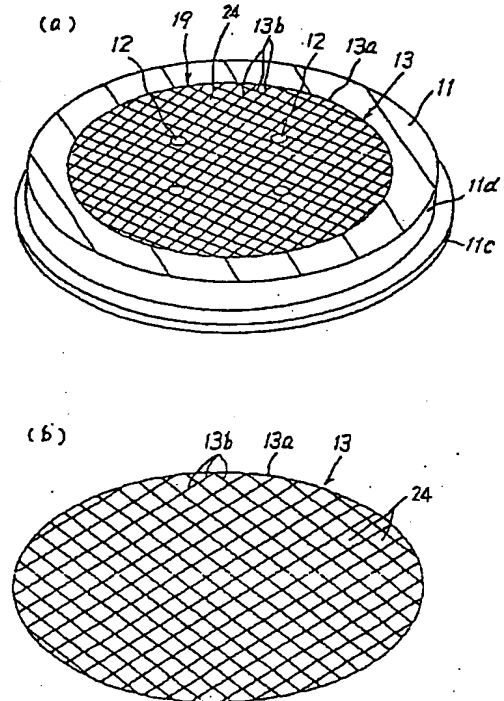
【図 2 3】



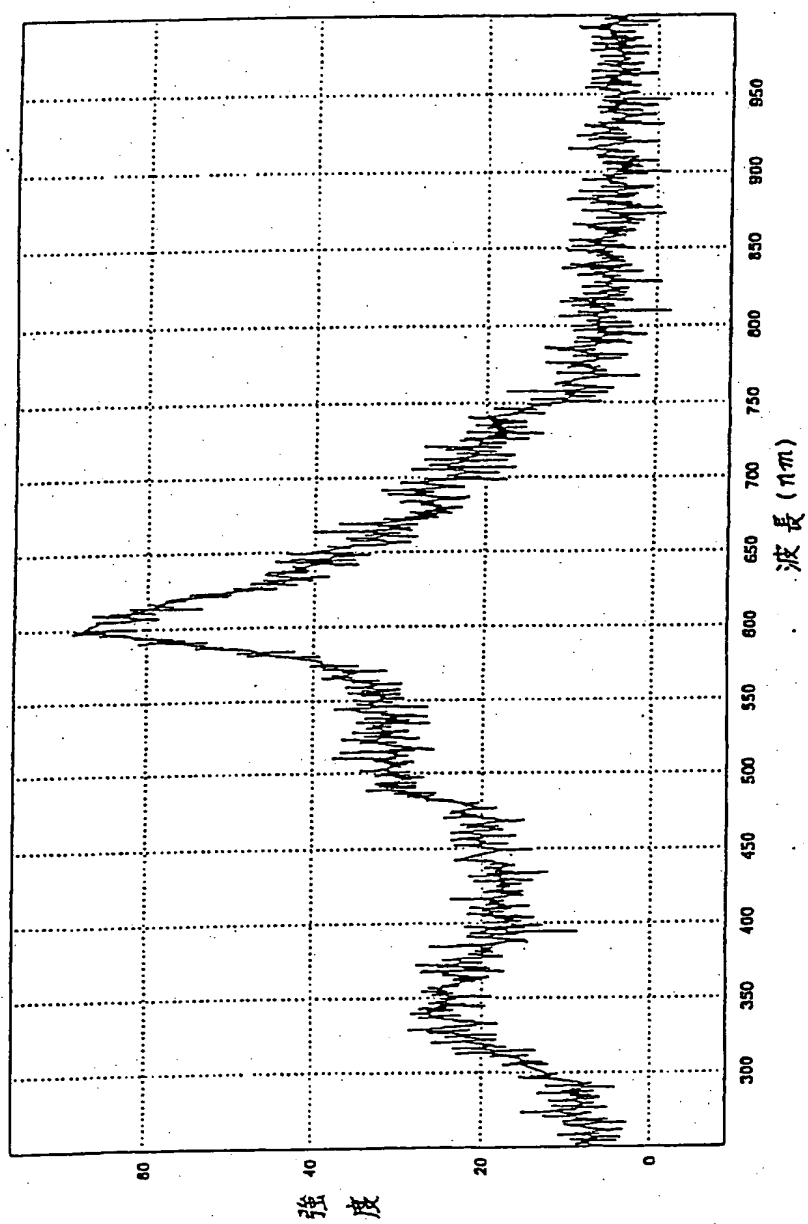
【図 2 5】



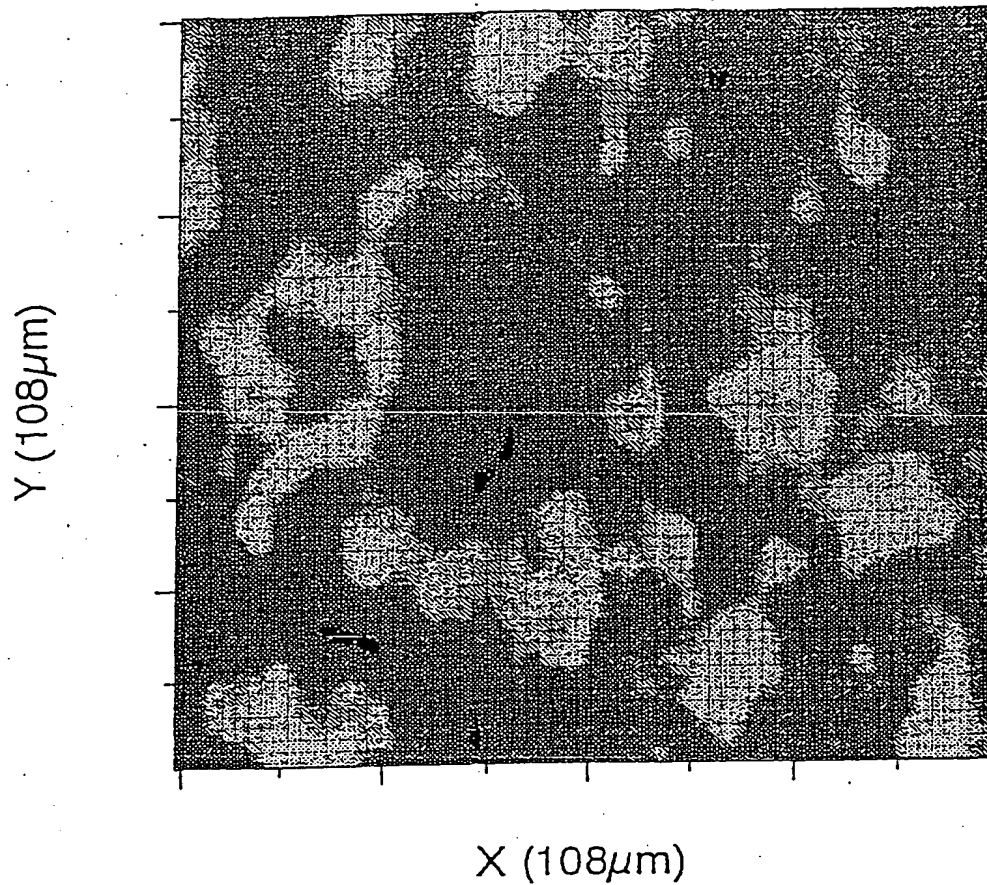
【図 3 0】



【図 2 4】



【図 26】



フロントページの続き

(72) 発明者 高橋 道夫
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号 日
本碍子株式会社内